
3 3433 06907015 3





JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

JAHRGANG 1851.

ERSTER BAND.

LEIPZIG 1851.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN,

ORD. PROF. D. TECHN. CHEMIE A. D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG.

52

ZWEI UND FUNFZIGSTER BAND.

UNTER MITWIRKUNG

DER HERREN

HERMANN, KROCKER, LANDOLT, POLECK, ROTH, FÜRST ZU SALM-HORSTMAR, SCHÖNBEIN, WAGNER, WERTHER, WOLFF.

LEIPZIG 1851.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Inhalt

des zwei und funfzigsten Bandes

des Journals für praktische Chemie.

Erstes Heft.

Zweites und drittes Heft.

Viertes und fünftes Heft.

Sechstes Heft.

Siebentes Heft.

Achtes Heft.

I.

Versuche über Ernährung der Haferpflanze, besonders über die dazu nothwendigen anorganischen Stoffe.

Vom

Fürsten zu Salm-Horstmar.

(Forts. d. Abhandl. in Bd. 46. über nothwendige Aschenbestandtheile.)
(Hierbei eine Tabelle.)

Gegen die im Bd. 46 p. 193 dieses Journals von dem Verfasser mitgetheilten Vegetations-Versuche, welche in Zuckerkohle angestellt wurden, war der Einwurf des Abnormen der Zuckerkohle als Boden für eine Pflanze sehr natürlich und ganz erwartet*).

Von Alexander v. Humboldt veranlasst, Gegenversuche in Quarzsand anzustellen, wurden jene Versuche vom Verfasser wiederholt und fortgesetzt, theils in geglühtem Sand, theils in grobem Pulver von Quarz, Bergkrystall und zur Probe in künstlicher Kieselsäure und einigen andern Medien mit den verschiedenen Zusätzen.

Diese Versuche wurden gemacht in Gefässen ganz aus weissem filtrirten Wachs bestehend, weil sich fand, dass durch das blosse Ueberziehen anderer Gefässe mit Wachs (namentlich der Gefässe von Glas) die Wurzeln nicht ganz ausser Berührung mit dem Glase gesetzt sind, indem sich nach kurzer Zeit Risse in dem Wachsüberzug bilden, wenn der feuchte Boden sich darin befindet. — Diese kleinen cylindrischen Wachs-Gefässe waren $2\frac{1}{4}$ Zoll hoch, $1\frac{1}{2}$ Zoll weit und fassten reichlich 4 Loth Sand.

---

*) Es wird hierbei aufmerksam gemacht auf die Berichtigungen jener Versuche in Kohle, welche sich finden Bd 47, p. 480.

Die Wahl so kleiner Gefässe geschah, weil auch Versuche in reinem Bergkrystall-Pulver anzustellen waren.

Die Anfertigung dieser Gefässe ist einfach diese. Ein Cylinder von Holz mit ölgetränktem Papier überzogen, wird auf eine Fläche von Porzellan gestellt, dieser Kern mit einem um die Dicke des Wachses erweiterten Cylinder von steifem Papier umgeben, innerlich gleichfalls mit etwas Oel getränkt, dann der Zwischenraum voll Wachs gegossen, Kern und Hülle entfernt und ein Boden von Wachs aufgelöthet mit Wachs.

Diejenigen Zusätze zu dem Sand und den andern Medien, welche nicht bei den folgenden Versuchen selbst als in Wasser gelöst bezeichnet sind, wurden trocken innigst zusammen gerieben in Agat, mit der Hauptmasse trocken innigst gemengt in der Porzellanschale, dann mit der verdünnten Auflösung des kieselsauren Alkalis durchfeuchtet, durchgemengt, in das Gefäss eingefüllt, mit der verdünnten Auflösung des salpetersauren Ammoniaks (wo dieses Anwendung fand) übergossen in angegebener Verdünnung, das Hafer-Korn eingelegt, so dass seine Spitze mit der Oberfläche des Bodens gleich war — und nun so viel destillirtes Wasser tropfenweise zugesetzt, als die Masse aufnahm. Bei denjenigen Versuchen, wo das kieselsaure Kali zuvor mit dem salpetersauren Ammoniak vermischt wurde, um das freiwerdende Ammoniak zuvor zu verjagen, wurde die Hälfte der Flüssigkeit mit dem trocknen Gemenge durchgemengt, eingefüllt, dann die andere Hälfte der Flüssigkeit darüber gegossen und noch so viel Wasser tropfenweise zugesetzt, als die Masse aufnahm.

Der Sand von Königslutter bei Braunschweig wurde zu Versuchen gewählt, weil völlig reiner Quarzsand nicht zu finden ist, von diesem Sande aber die Bestandtheile wenigstens bekannt sind aus der Preisschrift von Wiegmann und Polsdorff über die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen.

Das zu Versuchen angewandte Pulver von Quarz und Bergkrystall, wo es auf grössere Reinheit des Materials ankam, war dargestellt durch Zerschlagen der ausgelesenen Stücke zwischen Papier auf Quarz und mit Quarz, die Papierstückchen entfernt. Die gröbsten Körner des Pulvers hatten die Grösse eines Raps-Kornes.

Die Versuche in geglühtem Bachsand dienten als *Controle*, weil dem Verfasser die vollständige und *normale Fruchtbildung* der Haferpflanze in diesem mit gehörigen Zusätzen versehenen Medium durch Vorversuche bekannt war. — Nicht nur die Wirkung der Zusätze in den anderen Versuchen wurde durch diese controlirt, sondern auch der Einfluss der Jahreszeit. — Dieser Bachsand enthielt Chlor-Verbindungen, die nach dem Glühen des Sandes ausserordentlich schwer durch Waschen mit Wasser zu entfernen waren, was aber nach dem Kochen mit Salzsäure gelang.

Das kieselsaure Kali war zu den Versuchen dargestellt durch Schmelzen von nicht geglühter Kieselerde mit kohlensaurem Kali, Auflösen der. klaren Glasmasse durch längere warme Digestion im Wasser. Von dieser Lösung wurde zu jedem Versuche die verhältnissmässige Menge abgewogen. Die Kieselsäure war mit kohlensaurem Kali und Salpetersäure aus Bergkrystall dargestellt.

Der kohlensaure Kalk, der zu den Zusätzen diente, war dargestellt aus salpetersaurem Kalk mit kohlensaurem Ammoniak. Der salpetersaure Kalk war von jeder Spur von Chlor gereinigt, so wie er überhaupt rein war bis auf eine höchst kleine Spur von Talkerde.

Der phosphorsaure Kalk wurde mit phosphorsaurem Ammoniak aus salpetersaurem Kalk gefällt.

Die kohlensaure Talkerde aus reiner schwefelsauren Talkerde durch kohlensaures Kali gefällt.

Das Eisen-Oxydoxydul dargestellt durch *wiederholtes Fällen* der mit basischem Salz gesättigten Eisenchlorid-Verdünnung, mit möglichst neutralem bernsteinsauren Ammoniak, abermaliges Verwandeln in Chlorid und dieses sublimirt, in salpetersaures Oxyd verwandelt, mit bernsteinsaurem Ammoniak gefällt und als bernsteinsaures Eisenoxyd bis zum anfangenden Glühen in geschlossenem Tiegel erhitzt. Dieses kohlehaltige (auch wohl etwas reducirtes Eisen haltige) Oxydoxydul war nun möglichst frei von Mangan.

Die Thonerde dargestellt aus durch Krystallisation gereinigtem Kali-Alaun, gefällt und digerirt mit kohlensaurem Kali im

Ueberschuss, in Salpetersäure gelöst und umgekehrt mit Ammoniak gefällt. Sie war dem sorgfältigsten Waschen ungeachtet *kalihaltig* und salpetersäurehaltig.

Zu jedem Versuch wurde das Hauptmaterial der Bodenmischung gleich dem Volumen von 4 Loth Sand genommen. Ausnahmen sind bei den Versuchen angegeben.

Es folgen hier die Versuche, welche mit gewöhnlichem weissen Hafer, in einem unbewohnten Zimmer, welches die Mittagsonne hatte, angestellt wurden. Die Pflanzen wurden mit destillirtem Wasser begossen.

No. 1.

Geglühter Sand von Königslutter bei Braunschweig.

Ohne alle Zusätze.

Der Wuchs schmächtig, regelmässig, 5 Blätter, Farbe grün.

Der Halm 12 Zoll lang, 2 Blüthen, 1 Frucht. Ohne Nebensprossen.

No. 2.

Sand von Königslutter, nicht geglüht.

Ohne anorganische Zusätze.

0,038 Grm. salpetersaures Ammoniak in 17 Grm. Wasser gelöst.

Halm 21 Zoll lang, schmächtig, niederliegend, 6 Blätter, dunkelgrün.

3 Blüthen, 2 Früchte (sehr klein); ohne Nebensprossen.

Die Bildung von 2 Früchten kommt hier offenbar daher, weil dieser Sand absichtlich zu diesem Versuch nicht geglüht wurde.

No. 3.

Quarz-Pulver, geglühtes.

Ohne anorganische Zusätze.

0,038 Grm. salpeters. Ammoniak in 17 Grm. Wasser gelöst.

Halm $1\frac{1}{2}$ Zoll lang, 4 Blätter, sehr blassgrün, ohne Blüthe,

Ein zufälliger Umstand würde hier eingewirkt zu haben scheinen, wenn der Sand von Versuch 2 ganz frei von Silikaten gewesen wäre.

No. 4.

Sand von Königslutter, geglüht.

Ohne stickstoffhaltige Zusätze.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } als kieselsaures Kali in 17 Grm. Wasser gelöst
0,018	Kali }
0,1	kohlensaurer Kalk
0,03	phosphors. Kalk
0,03	schwefelsaurer Kalk
0,02	kohlensaure Talkerde
0,025	Eisen-Oxyd-Oxydul.

Halm 12 Zoll lang, sehr schmächtig, 5. Blätter, lebhaft grün, 1 Blüthe, unvollkommen, ohne Frucht.

1 Nebensprosse.

No. 5.

Sand von Königslutter, mit Salzsäure gekocht, gewaschen, geglüht.

Ohne Kalkerde.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } als kieselsaures Kali
0,018	Kali }
0,02	kohlensaure Talkerde
0,03	phosphorsaure Ammoniak-Talkerde
0,02	schwefelsaures Kali
0,025	Eisen-Oxyd-Oxydul
0,028	salpetersaures Ammoniak in 1 Grm. Wasser gelöst und mit dem in 7 Grm. Wasser gelösten kieselsaurem Kali vermischt und erwärmt, bis der Geruch nach Ammoniak grösstentheils verschwunden war, dann so viel Wasser zugesetzt, bis die Flüssigkeit das Volumen von 17 Grm. Wasser hatte.

Als das zweite Blatt entwickelt war, fand sich das erste Blatt schon abgestorben, und die Pflanze starb ab, ohne dass sich ein drittes Blatt entwickelte.

Ohne Halm, ohne Blüthe.

No. 6.

Weisser Quarz, mit Salzsäure gekocht, gewaschen, geglüht.

Ohne Kalkerde.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } als kieselsaures Kali
0,018	Kali }
0,02	kohlensaure Talkerde
0,03	phosphorsaure Ammoniak-Talkerde
0,02	schwefelsaures Kali
0,025	Eisenoxyd-oxydul
0,001	kohlensaures Mangan-Oxydul
0,028	salpetersaures Ammoniak mit dem kieselsauren Kali vermischt, erwärmt etc. etc. Wie bei No. 5.

Starb ab im zweiten Blatt, ehe sich das dritte Blatt entwickelte.

Ohne Halm, ohne Blüthe.

No 7.

Ohne Talkerde.

Sand von Königslutter, mit Salzsäure gekocht, geschlemmt, gewaschen und geglüht.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } als kieselsaures Kali
0,018	Kali } als kieselsaures Kali
0,1	kohlensaurer Kalk
0,03	phosphorsaurer Kalk
0,03	schwefelsaurer Kalk
0,025	Eisenoxyd-oxydul
0,028	salpetersaures Ammoniak mit dem kieselsauren Kali vermischt, erwärmt und verdünnt wie bei No. 5.

Halm 15 Zoll lang, niederliegend, schmächtig, 6 Blätter, gelblich grün.

2 verkrüppelte Blüthen, ohne Frucht.

3 Nebensprossen-Keime bildend, als der Halm im Absterben war.

No. 8.

Ohne Kali.

Sand von Königslutter, mit Salzsäure gekocht, gewaschen und geglüht.

Grm.	
0,05	Kieselsäure-Hydrat
0,1	kohlensaurer Kalk
0,03	phosphorsaurer Kalk
0,03	schwefelsaurer Kalk
0,02	kohlensaure Talkerde
0,025	Eisenoxyd-oxydul
0,028	salpetersaures Ammoniak in 17 Grm. Wasser gelöst.

Halm 8 Zoll lang, höchst schmächtig, niederliegend, 6 Blätter, blassgrün, rauhrandig.

1 Blüthe, ohne Frucht. Ohne Nebensprossen.

No. 9.

Ohne kieselsaures Kali.

Weisses Quarz-Pulver, mit Salzsäure gekocht, gewaschen und geglüht.

Dieselben Zusätze, wie bei Versuch 8 mit Ausnahme des Kieselsäure-Hydrats und Zusatz von 0,001 Grm. kohlensaurem *Mangan*-oxydul.

Halm 3 Zoll lang, 6 Blätter, Farbe bis zum vierten Blatt grün, die andern mehr gelb. Das vorhergehende Blatt absterbend, wenn das folgende Blatt sich entwickelte. Ohne Blüthe.

No. 10.

Ohne Phosphorsäure.

Sand von Königslutter, mit Salzsäure gekocht, gewaschen und geglüht.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } kieselsaures Kali
0,018	Kali }
0,1	kohlensaurer Kalk
0,03	schwefelsaurer Kalk
0,02	kohlensaure Talkerde
0,025	Eisenoxyd-oxydul
0,028	salpetersaures Ammoniak, mit dem kieselsauren Kali vorher vermischt, erwärmt und verdünnt wie bei No. 5.

Halm 19 Zoll lang, schmächtig, etwas niederliegend, krumm, 5 Blätter, Farbe blassgrün, 2 Blüthen, deren eine unvollständig war, ohne Frucht. 1 Nebensprosse.

No. 11.

Ohne Schwefelsäure.

Sand von Königslutter, mit Salzsäure gekocht, gewaschen und geglüht.

Dieselben Zusätze wie bei No. 10, nur der schwefelsaure Kalk weggelassen und dafür 0,03 Grm. phosphorsauren Kalk zugesetzt.

Die Pflanze wurde nur 1¼ Zoll lang, 3 Blätter, das dritte Blatt blieb fadenförmig zusammengedreht und starb ab, ohne dass sich ein viertes Blatt bildete.

1 Nebensprosse von gleicher Grösse bildete sich.

No. 12.

Ohne Eisen.

Sand von Königslutter, mit Salzsäure gekocht, gewaschen und geglüht.

Grm.	
0,035	Kieselsäure, } kieselsaures Kali in 10 Grm. Wasser gelöst
0,018	Kali }
0,1	kohlensaurer Kalk
0,04	phosphorsaurer Kalk
0,03	schwefelsaurer Kalk
0,02	kohlensaure Talkerde
0,04	salpetersaures Ammoniak in 15 Gr. Wasser gelöst und über die innig gemengte, in das Gefäss eingefüllte Masse gegossen.

Halm 7½ Zoll lang, schmächtig, niederliegend, erstes Blatt grün, 2tes und 3tes Blatt mehr gelb, die folgenden Blätter so bleich wie an einer ohne Licht gezogenen Pflanze.

Kein Knoten kam aus den Blattscheiden hervor. Ohne Blüthe, aber 2 Embryonen von Blüthen sah man eingeschlossen in der durchscheinenden Blattscheide, ohne durchzubrechen. 1 Nebensprosse nach dem der Haupthalm sich nicht weiter entwickelte.

No. 13.

Ohne Eisen.

Bergkrystall-Pulver, geglüht.

Grm.	
0,017	Kieselsäure } kieselsaures Kali in 5 Grm. Wasser gelöst
0,009	Kali }
0,2	kohlensauren Kalk
0,04	phosphorsauren Kalk
0,04	schwefelsauren Kalk
0,03	kohlensaure Talkerde
0,02	salpetersaures Ammoniak in 5 Grm. Wasser gelöst, mit der Lösung des kieselsauren Kalis gemengt, erwärmt bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden war.

Halm 13 Zoll lang, gebeugt, schmächtig, 6 Blätter, das 1. Blatt grün, die folgenden 4 Blätter bleich gelb, aber die Blattscheiden grün, das 6te Blatt grün aber sehr kurz, Stengel grün. Die Ränder der Blätter rauh. Alle Knoten blieben in den Scheiden.

3 Blüthen von grüner Farbe, 1 Frucht, die Frucht sehr klein. Kein Nebensprosse. Die Frucht bestand die Keimprobe mit etwas langsamer Entwickelung.

No. 14.

Ohne Eisen.

Bergkrystall-Pulver, geglüht.

Grm.	
(0,035)	Kieselsäure } kieselsaures Kali in 10 Grm. Wasser gelöst
(0,018)	Kali }
0,1	kohlensaurer Kalk
0,03	phosphorsaurer Kalk
0,03	schwefelsaurer Kalk
0,02	kohlensaure Talkerde
(0,07)	*Salpetersäure* von 26,3 p. C. mit 4 Grm. Wasser verdünnt, mit der Lösung des kieselsauren Kalis vermischt und da sich noch eine schwache saure Reaktion zeigte, diese durch etwas kieselsaures Kali entfernt, so dass sich ein Stich von alkalischer Reaction zeigte. — Von dieser Flüssigkeit wurde *nur die Hälfte* zugesetzt und diese Hälfte noch mit 10 Grm. Wasser verdünnt.

Halm 15 Zoll lang, niederliegend, schmächtig, 6 Blätter, nur das 1te und das letzte Blatt grün, die übrigen sehr bleich, mehr gelb als grün, in der Mitte des 4ten Blattes ein brauner Längsstreifen, das 5te Blatt rostfarben überlaufen, die Blätter von normaler Rauhheit am Rande. Das letzte Blatt sehr kurz.

1 Blüthe, 1 Frucht, vollständig. Die Keimprobe mit etwas langsamer Entwickelung bestehend.

No. 15.

Ohne Eisen, mit *Knochenmehl.*

Pulver von krystallisirtem Quarz, geglüht.

Grm.		
0,026	Kieselsäure	kieselsaurer Kalk in 15 Grm. Wasser gelöst
0,013	Kali	
0,1	kohlensaurer Kalk	
0,03	phosphorsaurer Kalk	
0,03	schwefelsaurer Kalk	
0,02	kohlensaure Talkerde	
0,2	Pulver von frischen Rinder-Knochen.	

Das 1te Blatt von abnormer Bildung, grün, das 2te Blatt entwickelte sich ungemein langsam. Dieser 1te Trieb entwickelte kein 3tes Blatt, sondern es bildete sich nun aus dem Wurzelknoten ein 3 Zoll langer Nebensprosse mit 4 Blättern, die sehr kümmerlich waren und bald nach ihrer Entwickelung abstarben, von mattem Grün. Ohne Blüthe.

Als diese Pflanze nun entfernt und dasselbe Medium, worin sie gewachsen war mit

0,025 Grm. Eisenoxyd-oxydul
0,001 „ kohlensaures Manganoxydul

innig gemengt und ein neues Haferkorn eingelegt wurde, entwickelte sich ein Halm von $12^1/_2$ Zoll Länge mit 5 Blättern von lebhaftem Grün. Der Halm schmächtig aber normal gebildet, trug 1 Blüthe ohne Frucht, worauf sich noch 2 Nebensprossen bildeten.

Bei der selbst auf leichtem Sandboden noch deutlich düngenden Kraft des Knochenmehls, ist der schmächtige Wuchs dieser letzten Pflanze sehr auffallend, da 0,2 Grm. Knochenmehl im Verhältniss zu dieser Bodenoberfläche einer reichlichen Düngung entspricht. Der Grund liegt wohl darin, dass Knochenmehl, welches zur Düngung der Felder dienen soll, zuvor angefeuchtet und so in Haufen liegen gelassen wird, bis es sich erwärmt und

einen Geruch nach Ammoniak bekommt, die Fäulniss also schon begonnen hat, was hier nicht geschah.

No. 16.

Pulver von krystallisirtem Quarz, geglüht.

Mit Eisenoxyd-oxydul, ohne Mangan.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } kieselsaures Kali in 10 Grm. Wasser gelöst
0,018	Kali }
0,01	kohlensaurer Kalk
0,03	phosphorsaurer Kalk
0,03	schwefelsaurer Kalk
0,02	kohlensaure Talkerde
0,025	Eisenoxyd-oxydul höchst frei von Mangan
0,016	salpetersaures Ammoniak in 7 Grm. Wasser gelöst.

Das Eisenoxyd-oxydul wurde hier *nicht* mit der Masse gemengt, wie bei den übrigen Versuchen, sondern auf den *Boden des Gefässes* gestreut. Als das 4te Blatt halb entwickelt war, zeigten sich am 3ten Blatt Spuren von einem bräunlichen Flecken, der Theil des Blattes, der von solchem Flecken eingenommen wird, ist wie vertrocknet (ähnlich den Flecken, welche durch zu viel Eisen bei den in Zuckerkohle gezogenen Haferpflanzen entstanden). Als sich das 6te Blatt entwickelt hatte, war dieser *bräunliche Fleck* bis zu 6 Zoll Länge an der Basis des Blattes erweitert und die ganze Breite des Blattes einnehmend. Später zeigten sich auch *solche Flecken* am 3ten, 5ten und 6ten Blatt, besonders stark am 6ten Blatt, welches etwas gewunden war.

Halm 14 Zoll lang, normal gebildet, 6 Blätter, rauhrandig, Farbe lebhaft grün, bis auf die Flecken, 3 Blüthen, ohne Frucht; 2 Nebensprossen.

No. 17.

Mit Eisenoxyd-oxydul ohne Mangan.

Pulver von krystallisirtem Quarz, geglüht.

Die Zusätze waren hier ganz dieselben wie bei 16, mit dem Unterschied, dass hier 0,04 Grm. salpetersaures Ammoniak genommen und in 2 Grm. Wasser gelöst mit dem in 10 Grm. Wasser gelösten kieselsauren Kali gemengt, erwärmt, bis der Geruch nach Ammoniak meistens verschwunden und bis zum Volumen von 17 Grm. Wasser mit Wasser ergänzt wurde.

Das Eisenoxyd-oxydul wurde aber hier *mit der ganzen Masse* innig gemengt. Halm 18 Zoll lang, normal, kräftig, 6

Blätter, lebhaft grün, ohne Flecken, 6 vollständige Blüthen, ohne Frucht. 2 Nebensprossen.

No. 18.

Mit phosphorsaurem Eisenoxyd, ohne Mangan.

Bergkrystall-Pulver, geglüht.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } kieselsaures Kali, in 10 Grm. Wasser gelöst
0,018	Kali }
0,1	kohlensaurer Kalk
0,03	phosphorsaurer Kalk
0.03	schwefelsaurer Kalk
0,02	kohlensaure Talkerde
0,05	phosphorsaures Eisenoxyd, in gelinder Wärme getrocknet als feines Pulver mit dem Bergkrystall innigst gemengt und mit demselben *geglüht*
0,04	salpetersaures Ammoniak in 2 Grm. Wasser gelöst, mit der kieselsauren Kalilösung vermischt, erwärmt bis das Ammoniak meist verflogen, zu 17 Grm. Wasservolumen mit Wasser ergänzt.

Halm 17 Zoll lang, kräftig, 6 Blätter, dunkelgrün, ohne Flecken, 6 Blüthen, eine verkrüppelte, ohne Frucht.

2 Nebensprossen, einer aus dem untersten und einer aus dem 2ten Knoten, erst sich bildend, wie bei den meisten dieser Versuche, wenn die Blüthe sich am Haupthalm zeigt und keine gehörige Fruchtbildung stattfindet.

No. 19.

Mit Mangan und Eisenoxyd-oxydul.

Bergkrystall-Pulver, geglüht.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } kieselsaures Kali, in 10 Grm. Wasser gelöst
0,018	Kali }
0,1	kohlensaurer Kalk
0,03	phosphorsaurer Kalk
0,03	schwefelsaurer Kalk
0,02	kohlensaure Talkerde
0,025	Eisenoxyd-oxydul
0,001	kohlensaures Manganoxydul
0,038	salpetersaures Ammoniak in 1 Grm. Wasser gelöst und mit der kieselsauren Kalilösung vermischt, erwärmt und verdünnt ganz wie bei 18.

Halm 18½ Zoll lang, 6 Blätter, dunkelgrün, ohne Flecken 5 Blüthen, ohne Frucht. 2 Nebensprossen.

No. 20.

Weniger Eisen, mit Mangan.

Bergkrystall-Pulver, geglüht.

Grm.	
0,035	Kohlensäure } kiesels. Kali in 7 Grm. Wasser gelöst
0,018	Kali }
0,2	kohlens. Kalk
0,04	phosphorsauren Kalk
0,03	schwefelsauren Kalk
0,02	kohlens. Talkerde
0,01	Eisenoxyd-oxydul
0,001	kohlens. Manganoxydul
0,028	salpeters. Ammoniak in 1 Grm. Wasser gelöst, mit der Lösung des kohlensauren Kalis vermischt, erwärmt, zu dem Volumen von 17 Grm. Wasser mit Wasser ergänzt, wie bei 18.

Halm 15½ Zoll lang, 5 Blätter, blassgrün mit gelben Streifen, von *zu wenig Eisen.*

4 Blüthen, ohne Frucht, 2 Nebensprossen-Keime zeigten sich, als die Pflanze anfing zu blühen.

No. 21.

Mit Eisenoxydhydrat ohne Mangan.

Quarz-Pulver, geglüht.

Grm.	
0,030	Kieselsäure } kiesels. Kali in 10 Grm. Wasser gelöst
0,020	Kali }
0,1	kohlens. Kalk
0,03	phosphors. Kalk
0,03	schwefels. Kalk
0,02	kohlens. Talkerde
0,1	Eisenoxydhydrat, *frei* von basischem Salz
0,05	salpetersaures Ammoniak in 10 Grm. Wasser gelöst.

Zu diesem Versuch wurde etwas mehr als 4 Loth Quarzpulver genommen, weil die Flüssigkeit nicht ganz aufgenommen wurde von 4 Loth Quarzpulver.

Halm 24 Zoll lang, 7 Blätter, das 3te Blatt sehr blassgrün mit gelben Streifen, das 4te und die folgenden Blätter lebhaft grün, aber sehr kurz, am 4ten Blatt zeigte sich in der Mitte ein *bräunlicher Flecken*, als die Pflanze im 6ten Blatt stand, darauf zeigten sich auch solche Flecken an den übrigen Blättern, besonders stark an der Basis des 7ten Blattes, so dass es an dieser Stelle ganz *zusammen schrumpfte.* Die Blätter hatten nicht die normale Rauhheit am Rande.

Die vielen grünen Infusorien, welche sich besonders in der Tiefe des Bodens zeigten, scheinen eine theilweise Umwandlung

les Oxydes in Oxydul bewirkt zu haben und die Einwirkung les Oxydhydrats zu erklären.

9 ganz krüppelhafte Blüthen, ohne Frucht. 2 Nebensprossen.

Ein gleicher Versuch in Zuckerkohle zeigte die Zersetzung es Eisenoxydhydrats noch stärker, indem die dunkelgrünen lätter ganz von *Eisenflecken* zerfressen waren, wodurch die flanzen in der eigentlichen Halmbildung verhindert wurden und bstarben.

No. 22.

Mit Natrom *statt* Kali und mit Thonerde.

Quarz-Pulver, geglüht.

Grm.	
0,031	Kieselsäure } kieselsaures Natron in 8 Grm. Wasser gelöst
0,018	Natron }
0,1	kohlensaurer Kalk
0,03	phosphors. Kalk
0,03	schwefels. Kalk
0,02	kohlens. Talkerde
1,0	Thonerde-Hydrat, nass vom Filter genommen, mit dem Quarz-Pulver innig gemengt, damit getrocknet in gelinder Wärme und dann die übrigen trocknen Zusätze damit gemengt. 1 Grm. dieser nassen Thonerde wog 0,03 Grm. trocken. Dargestellt aus salzsaurer Thonerde mit Ammoniak
0,025	Eisenoxyd-oxydul
0,001	kohlens. Manganoxydul
0,038	salpeters. Ammoniak in 1 Grm. Wasser gelöst, mit der kieselsauren Kalilösung vermischt, das Ammoniak durch Erwärmen meist verjagt und zu 17 Grm. Wasservolum mit Wasser ergänzt.

Halm 6 Zoll lang, schmächtig, 5 Blätter, lebhaft grün, das 5te Blatt rostgelbe Streifen. Nur 1 Blüthe, ohne Frucht. Von einem Nebensprossen eine Spur.

No. 23.

Mit Thonerde-Kali ohne Eisen.

Pulver von krystallisirtem Quarz, geglüht.

Grm.	
0,026	Kieselsäure } kiesels. Kali in 7 Grm. Wasser gelöst und mit
0,013	Kali } der Thonerde-Kalilösung vermischt
0,03	Thonerde-Kaliauflösung enthielt 0,0004 Thonerde
0,1	kohlens. Kalk
0,03	phosphors. Kalk
0,03	schwefels. Kalk
0,02	kohlens. Talkerde
0,038	salpeters. Ammoniak in 10 Grm. Wasser gelöst.

Halm 17 Zoll lang, gebeugt, schmächtig, 6 Blätter, nur die

beiden ersten und das letzte Blatt waren grün, die andern ganz bleich, ohne Grün. Die Blüthen aber grün. 2 Blüthen und 2 verkrüppelte Blüthen, ohne Frucht.

Die Thonerde-Kaliauflösung enthielt 0,0004 Grm. Thonerde, sie enthielt nicht mehr Kali, als zur Sättigung der Thonerde nöthig war.

No. 24.

Mit Thonerde-Kali, mit Eisen.

Pulver von Quarzkrystallen, geglüht.

Dieselben Zusätze wie im vorhergehenden Versuch 23 und mit Zusatz von

Grm.	
0,06	Eisenoxydhydrat
0,001	kohlens. Manganoxydul.

Halm 20 Zoll lang, 6 Blätter, grün ohne Flecken, nur das 4te und 5te mit vielen gelben Längsstreifen. 7 vollständige Blüthen, ohne Frucht.

2 Nebensprossen, grün, wovon einer nach Absterben des Haupthalms noch 5 schmächtige Blüthen trug, ohne Frucht.

No. 25.

Mit Thonerde-Kali, Eisen und Mangan.

Pulver von Quarzkrystallen, geglüht.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } kiesels. Kali in 10 Grm. Wasser gelöst und mit
0,018	Kali } der Thonerde-Kalilösung gemischt
0,02	Thonerde-Kalilösung, enthielt 0,0003 Grm. Thonerde ungefähr
0,1	kohlens. Kalk
0,03	phosphors. Kalk
0,03	schwefels. Kalk
0,02	kohlens. Talkerde
0,025	Eisenoxyd-oxydul
0,001	kohlens. Manganoxydul
0,028	salpeters. Ammoniak in 7 Grm. Wasser gelöst.

Halm 16 Zoll lang, 5 Blätter, alle grün.

3 Blüthen, 1 Frucht. 2 kleine Nebensprossen.

No. 26.

Mit Thonerde-Hydrat, ohne Eisen.

Pulver von Quarzkrystallen, geglüht.

Grm.	
0,026	Kieselsäure } kiesels. Kali in 10 Grm. Wasser
0,013	Kali }

Grm.	
1,5	Thonerdehydrat, nass vom Filter genommen und in diesem Zustande mit dem Quarzpulver innig gemengt und getrocknet, dann die andern Zusätze damit gemengt. Es enthielt 0,045 Grm. trocknes Thonerdehydrat.
0,1	kohlens. Kalk
0,03	phosphors. Kalk
0,03	schwefels. Kalk
0,02	kohlens. Talkerde
0,038	salpeters. Ammoniak in 7 Grm. Wasser gelöst.

Halm 19 Zoll lang, krumm aber viel kräftiger als die ohne Thonerde und ohne Eisen gezogenen Pflanzen. 6 Blätter, gelb mit grünen Streifen, Blattscheiden spärrig vom Halme abstehend.

6 Blüthen, kräftig, aber mehr gelb als grün. Ohne Frucht. 1 Nebensprosse.

Die Thonerde enthielt aber noch Spuren von Eisen, weil die Reinigung mit Blutlaugensalz bedenklich erschien.

No. 27.

Mit Thonerde und Eisen.

Bergkrystallpulver, geglüht.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } kiesels. Kali in 7 Grm. Wasser
0,018	Kali }
0,1	kohlens. Kalk
0,05	Thonerdehydrat, trocken
0,03	phosphors. Kalk
0,03	schwefels. Kalk
0,02	kohlens. Talkerde
0,025	Eisenoxyd-oxydul
0,001	kohlens. Manganoxydul
0,038	salpeters. Ammoniak in 1 Grm. Wasser gelöst, mit der Lösung des kiesels. Kalis vermischt, erwärmt bis der Geruch nach Ammoniak meist verflogen, dann zu 17 Grm. Wasservolumen mit Wasser ergänzt.

Halm 20½ Zoll lang, 5 Blätter, grün, nur das 4te und 5te Blatt einige gelbe Streifen. 7 Blüthen und ausser diesen noch 3 verkrüppelte Blüthen.

2 Früchte, 2 Nebensprossen.

Die 2 Früchte bestanden die Keimprobe mit etwas langsamer Entwicklung.

No. 28.

Mit Thon von Almerode (eisen- und manganhaltig).

Quarzpulver, geglüht, gewaschen.

Grm.	
0,026	Kieselsäure } kiesels. Kali in 7 Grm. Wasser
0,013	Kali }

Grm.	
0,1	kohlens. Kalk
0,3	Thon von Almerode, geschlämmt, schwach geglüht, eisen- und manganhaltig
0,03	phosphorsaurer Kalk
0,03	schwefelsaurer Kalk
0,02	kohlensaure Talkerde
0,038	salpetersaures Ammoniak, in 8 Grm. Wasser gelöst.

Halm 23½ Zoll lang, 6 Blätter, dunkelgrün, nur das 3te Blatt einige gelbe Längsstreifen. 8 Blüthen, 5 Früchte vollständig.

2 sehr kleine Ansätze von Nebensprossen.

Bei der Keimprobe, welche alle 5 Körner gut bestanden, zeigte sich das 5te kleinere Korn auch als vollständig. In dem Kelch, worin sich das kleine Korn befand — war das Hauptkorn taub und nur das gewöhnlich viel kleinere Nebenkorn ausgebildet — offenbar ein Beweis, wie die Natur das ökonomisch zu vertheilen weiss, was ihr zur Bildung der Früchte in normaler Anzahl (im Verhältniss zu der übrigen Nahrung) zu wenig dargeboten wird.

Der zugesetzte Thon enthält also das zur *gehörigen* Fruchtbildung noch nothwendige Etwas, wie es scheint aber in sehr kleiner Menge. Wahrscheinlich ist es das Natron.

No. 29.

Mit Feldspath von Baveno, ohne Eisenzusatz.

Pulver von krystallisirtem Quarz, geglüht.

Grm.		
0,035	Kieselsäure	kieselsaures Kali in 7 Grm. Wasser
0,018	Kali	
0,1	kohlensaurer Kalk	
0,29	Feldspath von Baveno, nicht geglüht, feinstes Pulver	
0,03	phosphorsaurer Kalk	
0,03	schwefelsaurer Kalk	
0,02	kohlensaure Talkerde	
0,04	salpetersaures Ammoniak in 10 Grm. Wasser gelöst.	

Halm 16 Zoll lang, schmächtig, die Knoten kamen nicht aus den Blattscheiden hervor. 6 Blätter, die beiden ersten dunkelgrün, die übrigen sehr blass, mehr gelb als grün. 5 Blüthen ohne Frucht. 1 Nebensprosse.

Die Pflanze konnte nicht genug Eisen aufnehmen aus dem *nicht* verwitterten rothen Feldspath.

No. 30.

Mit Feldspath von Baveno und Eisenoxyd.

Quarz-Pulver, geglüht.

Gleiche Zusätze wie bei 29, nur in Folgendem verschieden:

Grm.	
0,2	Feldspath von Baveno auf den Boden des Gefässes gestreut
0,12	Eisenoxyd-hydrat, manganhaltig, mit dem Quarz-Pulver innig gemengt und dann *geglüht.*
0,05	salpetersaures Ammoniak in 10 Grm. Wasser gelöst.

Da das 3te und 4te Blatt sehr wenig grün waren, so wurde beim Erscheinen des 5ten Blattes *ein Eisendraht* von 2 Zoll Länge in die Erde gesteckt, aber ohne die grünere Farbe der Blätter zu bewirken, obgleich dieses Mittel, bei in Zuckerkohle gezogenen Pflanzen sehr wirksam gefunden war.

Halm 14 Zoll lang, nur ein Knoten aus seiner Blattscheide, 6 Blätter, das 3te und 4te mehr gelb als grün, das 5te und 6te Blatt ganz bleich. Die Blattscheiden der untern 3 Blätter spärrig vom Halme abstehend.

4 Blüthen, 2 Früchte, vollständig aber klein. 2 kleine Nebensprossen. Beide Früchte bestanden die Keimprobe sehr gut.

No. 31.

Mit *künstlichem* Feldspath.

Pulver von krystallisirtem Quarz, geglüht, gewaschen.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } kieselsaures Kali, in 7 Grm. Wasser.
0,018	Kali }
0,1	kohlensaurer Kalk
0,13	*künstlicher**) Feldspath, dargestellt durch Kochen einer Auflösung von kieselsaurem Kali mit in wässrigem Kali gelöster Thonerde, der Niederschlag gewaschen, getrocknet.
0,03	phosphorsaurer Kalk
0,03	schwefelsaurer Kalk
0,02	kohlensaure Talkerde
0,025	Eisenoxydoxydul
0,001	kohlensaures Manganoxydul
0,038	salpetersaures Ammoniak in 10 Grm. Wasser gelöst.

Halm 26 Zoll lang, so kräftig wie die in Bachsand gezogene Pflanze von 33 und 34, normal, 6 Blätter, lebhaft grün.

6 Blüthen, 6 Früchte, deren zwei nur ganz vollständig aus-

---

*) Der Ausdruck *künstlicher Feldspath* ist unrichtig, weil der Körper weniger Kieselsäure enthält, als der Feldspath, er möge aber der Kürze wegen hier gestattet sein.

gebildet waren, denn nur zwei bestanden die Keimprobe. 2 schwache und ein starker Nebensprosse entstanden, als die Blüthen gelb wurden, der starke trug Blüthen.

No. 32.

Mit Nadel-Zeolith (Scolecit) von *Island.*

Pulver von krystallisirtem Quarz, geglüht.

Dieselben Zusätze wie bei 31, nur an des künstlichen Feldspaths Stelle:

Grm.
0,2 Nadel-Zeolith von Island und
0,06 Eisenoxydhydrat, anstatt des Oxydoxyduls gesetzt.

Halm 17 Zoll lang, 6 Blätter, grün mit gelben Streifen, die Ränder glatt, nur gegen die Spitze zu rauh, die Scheiden der 2 untersten Blätter spärrig vom Halme abstehend.

9 Blüthen, ohne Frucht, 3 Nebensprossen entwickelten sich, als der Halm in Blüthe stand.

Der Zeolith wurde gewählt, um ein recht ***durchsichtiges natürliches*** Thonerde-Silicat frei von Natron, zu haben, um gegen fremdartige Einflüsse gesichert zu sein und leichter in Säuren auflöslich als Feldspath.

No. 33.

Bachsand*) geglüht.

Grm.
0,017 Kieselsäure } kieselsaures Kali in 5 Grm. Wasser gelöst
0,009 Kali }
0,1 kohlensaurer Kalk
0,03 phosphorsaurer Kalk
0,03 schwefelsaurer Kalk
0,02 kohlensaure Talkerde
0,02 salpetersaures Ammoniak in 5 Grm. Wasser gelöst, mit der Lösung des kieselsauren Kalis vermischt und erwärmt bis der meiste Geruch nach Ammoniak verschwunden war.

---

*) Dieser Bachsand, so wie der aller folgenden Versuche in Bachsand, ist aus einer Gegend Westphalens, die reich an Granitgeschieben ist. Er ist nach gutem Glühen von blass rostrother Farbe und enthält viele feine Körnchen von schwärzlicher Farbe, die vom Magnet nicht gezogen werden.

Aus 2 Loth dieses Bachsandes zog Salzsäure 0,06 Grm. Eisenoxydhydrat aus, welches etwas Phosphorsäure und Mangan enthielt. Auch fand sich Thonerde und Kalkerde in dem Säureauszug.

Halm 26½ Zoll lang, sehr kräftig, 6 Blätter, dunkelgrün, Ränder rauh. 9 Blüthen, 8 Früchte.

Ohne Nebensprossen.

No. 34.

Bachsand, geglüht.

Dieselben Zusätze wie bei 33, nur mit dem Unterschied, dass hier genommen wurden:

Grm.
0,035 Kieselerde } kieselsaures Kali in 5 Grm. Wasser.
0,018 Kali }
0,038 salpetersaures Ammoniak in 2 Grm. Wasser gelöst, mit dem kieselsauren Kali vermischt, erwärmt um das meiste Ammoniak zu verjagen, dann zu 17 Grm. Wasservolumen mit Wasser ergänzt, um als Controlversuch zu dienen, für mehrere oben angeführte Versuche.

Halm 22½ Zoll lang, kräftig, 5 Blätter, dunkelgrün.

8 Blüthen, 6 Früchte. *Ohne* Nebensprossen.

Dieser Versuch wurde am 19. Juli begonnen und die Frucht war am 3. November reif, wogegen der Versuch 33 am 22. Mai begann und schon am 8. August reifen Samen hatte.

No. 35.

Bachsand, mit Salzsäure gekocht gewaschen, geglüht.

Grm.
0,038 Kieselsäure } kieselsaures Kali in 7 Grm. Wasser
0,016 Kali }
0,1 kohlensaurer Kalk
0,03 phosphorsaurer Kalk
0,03 schwefelsaurer Kalk
0,02 kohlensaure Talkerde
0,038 salpetersaures Ammoniak in 8 Grm. Wasser gelöst.

Halm 28 Zoll lang, 7 Blätter, dunkelgrün, kräftig.

11 Blüthen, 9 Früchte, vollständig, 2 Blüthen waren ohne Frucht. 0,9 Grm. wog die abgeschnittene Pflanze trocken.

Ohne Nebensprosse.

Dieser Versuch wurde doppelt angestellt und das 2te Resultat war ebenfalls ein kräftiger Halm mit dunkelgrünen Blättern, 10 Blüthen, 10 Früchte, vollständig. Ohne Nebensprossen.

Um die Salzsäure aus diesem Sand zu entfernen, wurde so lange gewaschen, bis in dem Waschwasser salpetersaures Silber keine Trübung mehr gab.

Auf diesen Versuch legt Verfasser einen besonderen Werth, weil er zu beweisen scheint, dass *ausser* den genannten Zu-

sätzen, *noch etwas anderes* zur normalen *Fruchtbildung* nothwendig ist, welches anorganische Etwas dieser Sand enthält.

Nach der Behandlung mit Salzsäure und Glühen, war dieser Sand ungefärbt, bis auf die rothen Feldspath-Körnchen und ziemlich zahlreiche sehr kleine schwärzliche etwas eisenhaltige Körnchen.

Die abgeschnittene Pflanze von 35 wurde ganz verkohlt bei gelinder Hitze, die Kohle mit reinstem Platina-Schwamm verbrannt gab, das Platina abgezogen, 0,055 Grm. Asche, die trockne Pflanze hielt also 7 pC. Asche. Es fanden sich sehr entschiedene Spuren von *Eisen* darin, so wie diese Asche

18 pC. Kali (0,010 Grm.)
52,7 pC. Kieselsäure (0,029 Grm.)

enthielt, die übrigen Bestandtheile dieser Asche wurden nicht bestimmt.

No. 36.

Mit Chlorkalium, kohlensaurem Natron, Eisenoxydul.

Bachsand, besonders geglüht.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } kiesels. Kali in 7 Grm. Wasser
0,018	Kali }
0,001	kohlens. Natron, mit dem kiesels. Kali gelöst
0,1	kohlens. Kalk
0,03	phosphors. Kalk
0,03	schwefels. Kalk
0,02	kohlens. Talkerde
(0,025)	Eisenoxyd-oxydul (ausser dem Oxydul, welches der geglühte Sand enthielt)
0,005	Chlorkalium, mit dem kiesels. Kali gelöst
0,05	salpeters. Ammoniak in 10 Grm. Wasser.

Nach 10 Tagen Ruhe wurde die Masse *nochmals durchgemengt* und das Korn eingelegt, und war reichlich mit Wasser durchnässt. Dieser Bachsand war *absichtlich so geglüht,* dass das ihm anhängende Eisenoxydhydrat nicht vollständig in Oxyd verwandelt, sondern der unterste Theil im Tiegel nach dem Glühen schwärzlich gefärbt war von Oxydoxydul, weil die Mischung *zu viel Eisenoxydul* enthalten *sollte.*

Halmbildung abnorm, dunkelgrün aber glattrandig, *unten* ungewöhnlich dick, die untern 5 Blätter dicht aneinander stehend, das 4te und 5te Blatt mit *starken Eisenflecken,* die Blattscheiden sperrig abstehend. Im 5ten Blatt und doch noch keine rechte Halmbildung, dagegen *jetzt schon,* vor der Blüthen-Bil-

dung, Bildung mehrerer *Nebensprossen* mit gleichfalls *glattrandigen* Blättern. Erst als die Nebensprossen eine Länge von 5 Zoll mit dem Haupthalm gemein hatten, fing dieser endlich an in die Halmröhre zu schiessen.

Haupthalm 18 Zoll lang, 7 Blätter, nur das Letzte rauhrandig, 6 ganz verkrüppelte Blüthen, *ohne* Frucht. Einer der Nebensprossen 17 Zoll lang mit 3 Blüthenkrüppel, ohne Frucht.

Die zu starke Einwirkung des Eisens ist hierbei nicht zu verkennen, und könnte vielleicht alle besondern Erscheinungen an dieser Pflanze erklären, wenn der folgende Versuch 37 unbeachtet bliebe.

(Gleichzeitig wurde dieser Versuch auch in Zuckerkohle mehrfach angestellt mit ganz gleichem Resultat, *mit Ausnahme der Eisenflecke* und weit weniger kräftig.)

No. 37.

Mit Chlorkalium, kohlens. Natron, *ohne* Oxydul.

Bachsand, geglüht.

Ganz dieselben Zusätze wie bei dem vorigen Versuch, aber *ohne* Eisenoxyd-oxydul, und der Sand war so geglüht, dass er nach dem Glühen gleichmässig röthlich und *nicht* zum Theil schwärzlich war, wie bei 36.

Die Masse war *nicht* nochmals durchgemengt, wie bei 36.

Halmbildung Anfangs ebenso *abnorm* wie bei 36, ebenso das Verhalten der Blätter, aber *ohne* Eisenflecke, auch glattrandig, aber nur die untern 4 Blätter des Haupthalms. Die frühe und mehrfache Bildung von Nebensprossen fand ebenfalls statt, aber die Blätter *der Nebensprossen* rauhrandig und *die gleichzeitig* mit diesen gebildeten obersten Blätter des Haupthalms auch normal rauhrandig. Farbe normal grün. Erst als die Nebensprossen mit dem Haupthalm gleiche Länge hatten, fing dieser erst recht an zu treiben, wie bei 36.

Haupthalm 22 Zoll lang, 6 Blätter, 10 Blüthen, 9 Früchte, und ein Nebenhalm trug 5 Blüthen und 5 Früchte, — also 14 *Früchte* im Ganzen. Ausserdem noch 2 kleinste Nebenhalme ohne Blüthe.

Ein gleichzeitig mit diesem Versuch in *gut* geglühtem Bachsand angestellter Gegenversuch (der hier mit keiner Nummer versehen ist) *ohne* Chlorkalium und *ohne* kohlens. Natron, alle

übrigen Zusätze *ganz gleich,* brachte einen Halm von ganz normaler Bildung, 26 Zoll lang; 8 Blüthen, 6 Früchte, aber *ohne Nebensprossen.* Auch die übrigen Versuche in Bachsand, 33, 34 und 35 sind *ohne Nebensprossen*-Bildung.

Es muss aber hierbei bemerkt werden, dass die beiden Portionen Bachsand, welche zu Versuch 37 und zu seinem Gegenversuch dienten, *nicht zusammen geglüht* wurden, also ein Rückhalt von zu viel Eisenoxydul sich bei dem Glühen von 37 eingeschlichen haben könnte, wodurch sich vielleicht die Erscheinungen wie bei 36 erklären würden. Aber der gänzliche Mangel an Eisenflecken (die sich immer zeigen bei zu viel Eisenoxydul) und die ausgezeichnete Fruchtbildung *sprachen entschieden dagegen*, dass diese Erscheinungen von zu viel Eisen herrühren.

Da sich dieser Versuch von seinem Gegenversuch also nur durch die Zusätze *Chlorkalium* und *kohlensaures Natron* unterscheidet, so scheinen diese die Ursache zu sein (Beide oder Eines)

1) von der Nebensprossen-Bildung hier im Bachsand, wo sie sonst nicht stattfand,
2) von der Nebensprossen-Bildung *vor* der Blüthe des Haupthalmes, und Frucht tragend,
3) von der vermehrten Fruchtbildung.

No. 38.

Mit Chlorkalium und kohlens. Natron.

Feuerstein, gröbliches Pulver, geglüht.

Der Feuerstein wurde im eisernen Mörser zerstossen, geglüht, mit Salzsäure gekocht und gut gewaschen.

Die Zusätze dieselben wie bei 37, mit dem Unterschied, dass

0,025 Grm. Eisenoxyd-oxydul

zugesetzt wurden, welche mit circa 1 Decigrm. Zuckerkohle zerrieben waren, die Masse nach 10 Tagen nochmals durchmengt, wie bei 36.

Der Wuchs der Pflanze war Anfangs normal, das Grün aber nicht lebhaft, die Ränder der untern Blätter rauh, die beiden obern Blätter glattrandig. Die Blätter bekamen viele braune Flecken, das 5te Blatt entwickelte sich nicht mehr vollständig.

Die Pflanze sichtbar krank, wurde nur 3 Zoll lang ohne Blüthe, und trieb gleichfalls mehrere 2 Zoll lange Nebensprossen von abnormer Bildung.

Der Grund des schlechten Wuchses dieser Pflanze ist räthselhaft, und liegt nicht darin, dass der zerstossene Feuerstein zu grobkörnig war, wodurch das innige Mengen mit den Zusätzen verhindert wurde, denn das Pulver war nicht gröber, als das bei obigen Versuchen in Quarz. Wurzelbildung etwas abnorm.

No. 36.

Frei von Chlor.

Künstlicher kohlensaurer Kalk.

Grm.	
0,040	Kieselsäure } kiesels. Kali in 7 Grm. Wasser
0,019	Kali }
28,0	kohlens. Kalk
0,04	phosphors. Kalk
0,05	schwefels. Kalk
0,02	kohlens. Talkerde
Eisen	als Eisendraht
0,05	salpeters. Ammoniak in 10 Grm. Wasser gelöst
0,002	kohlens. Manganoxydul (später zugesetzt).

Die 28 Grm. kohlensaurer Kalk, das Wurzelmedium hier bildend, waren aus salpetersaurem Kalk, der mit salpetersaurem Silber sorgfältigst von Chlor gereinigt war, das Silber durch Schwefelwasserstoff entfernt, mit reinster *Oxalsäure gefällt*, geglüht, noch etwas grau von Kohle der Oxalsäure. Der Eisendraht wurde als Eisenquelle gewählt, weil ein innigstes Mengen des so dargestellten kohlensauren Kalkes mit 0,025 Eisenoxydoxydul nicht wohl ausführbar schien, wegen Zusammenballen dieses kohlens. Kalkes.

Nachdem das Gemenge einige Tage eingefüllt war, wurde der nun rostig gewordene Draht an vielen Stellen eingesteckt, wieder herausgezogen und so die Masse mit Eisen versehen, welche des Zusammenschlämmens wegen schon dieser Lockerung bedurfte.

Als sich am 4ten Blatt Spuren von Eisenflecken zeigten, wurde der Eisendraht entfernt und die bei den Zusätzen angegebenen 0,002 Grm. kohlens. Mangan zugesetzt.

Halm 7 Zoll lang, Blätter dunkelgrün, an den untern einige Eisenflecken, rauhrandig, 4 Blüthen, *4 sehr kleine Früchte.*

Der Wasserauszug des bei anfangendem Glühen verkohlten

Halmes gab mit salpeters. Silber eine kaum sichtbare Trübung. Es hatten sich also doch noch Spuren von Chlor eingeschlichen, obgleich mit doppelt destillirtem Wasser begossen wurde.

Die Frage, ob diese Pflanze des Chlors bedarf, ist also durch diesen Versuch noch nicht streng entschieden.

Keine Nebensprosse.

Dieses Medium sagt der Pflanze nicht zu, — die 4 kleinsten Früchte sind aber doch auffallend.

No. 40.

Künstlicher kohlensaurer Kalk, von Chlor und von Thonerde gereinigt.

Grm.
0,035 Kiesels.
0,018 Kali } kiesels. Kali in 10 Grm. Wasser
22,0 kohlens. Kalk, *nicht* geglüht
0,04 phosphors. Kalk
0,03 schwefels. Kalk
0,02 kohlens. Talkerde
Eisen wie bei 39
0,030 salpeters. Ammoniak in 5 Grm. Wasser gelöst.

Der kohlensaure Kalk wird hier aus salpetersaurem Kalk, von Chlor gereinigt, mit Schwefelammonium von Thonerde gereinigt, was bei 39 nicht geschah, nach Abscheidung des Schwefels mit *kohlensaurem Ammoniak gefällt*, aber *nicht* geglüht.

Die Pflanze wurde 3 Zoll lang, wollte nicht in den Halm treiben, im 4ten Blatt absterbend ohne Blüthe. Blätter sehr blassgrün, aber lang.

Dieses Medium war der Pflanze sichtbar noch weniger zusagend, als das von 39, sowohl in chemischer als mechanischer Hinsicht.

No. 41.

Mit Fluorcalcium und künstlichem Feldspath.

Bergkrystallpulver, geglüht.

Grm.
0,035 Kieselsäure
0,018 Kali } kieselsaures Kali in 10 Grm. Wasser gelöst
0,1 kohlensaurer Kalk
0,005 Fluorcalcium
0,03 phosphorsaure Kalkerde
0,03 schwefelsaure Kalkerde
0,02 kohlensaure Talkerde
0,1 künstlicher Feldspath wie bei 31 dargestellt

Grm.	
0,025	Eisenoxyd-oxydul
0,001	kohlensaures Mangan-oxydul
0,038	salpetersaures Ammoniak in 1 Grm. Wasser gelöst, mit der kieselsauern Kalilösung vermischt, erwärmt bis der Geruch nach Ammoniak meist verflogen, dann zu dem Volumen von 17 Grm. Wasser mit Wasser verdünnt.

Das zweite und dritte Blatt sehr blassgrün mit gelben Streifen, das vierte und fünfte Blatt mehr grün aber noch einzelne gelbe Streifen, das sechste und siebente Blatt dunkelgrün und kräftig, die Scheide des sechsten Blattes auffallend purpurroth. Der Wuchs der Pflanze im Anfang auffallend langsam.

Halm 13 Zoll lang, 7 Blätter, ohne Blüthe.

3 Nebensprossen bildeten sich als der Haupthalm im 7ten Blatt stand.

No. 42.

Mit der *Asche* von 2 kräftigen reifen Haferhalmen nebst Früchten.
Sand von Königslutter.

Dieser Sand wurde zuvor durch Schlämmen von Spuren von Thon befreit, mit dieser Asche innig gemengt und versetzt mit 0,03 Grm. salpetersaurem Ammoniak in 17 Grm. Wasser gelöst.

Das 1ste Blatt entfaltete sich sehr schön, sank aber im Sonnenschein nieder, sich im gewöhnlichen Licht aufrichtend, das 2te Blatt bildete sich vollständig aus, aber mit gelblicher Farbe an der Basis und wurde bald an der Spitze rostroth. Die Pflanze starb ab vor der Bildung des 3ten Blattes.

Da die Pflanze von Versuch 2 noch mehr salpetersaures Ammoniak vertrug, so bewirkte der Zusatz dieser Asche hier das Absterben der Pflanze. Dass die Zersetzung der schwefelsauren Salze beim Verbrennen der Pflanze, mithin Mangel an schwefelsaurem Salze, wie bei Versuch 11, die Ursache der nachtheiligen Wirkung dieser Asche war, ist wahrscheinlicher als dass die Asche von nur 2 Halmen, zu viel von einem oder dem andern anorganischen Bestandtheil, der Pflanze zugeführt hätte. Etwas Schwefelmetall kann mitgewirkt haben.

Dieser Versuch hatte zum Zweck, zu erfahren, ob die Asche *der Pflanze selbst*, alle anorganischen Bedingungen zur Bildung der Früchte in normaler Verhältnisszahl zur Zahl der Blüthen auch wirklich enthält?

Der Verfasser hatte nämlich an die Möglichkeit gedacht, dass ein gewisser anorganischer Bestandtheil des Bodens, —

für jene Bildung *nothwendig* sein könnte *im* Boden — ohne dass die Wurzel diesen Bestandtheil aufnähme, also nur katalytisch wirke.

Dieser Versuch ist also nur Vorversuch, ob die Pflanze ihre eigene Asche verträgt, um ihn später in reinem Bergkrystall weiter auszuführen.

No. 43.

Künstliche Kieselsäure, geglüht.

Grm.		
0,035	Kieselsäure	kieselsaures Kali in 10 Grm. Wasser gelöst.
0,018	Kali	
0,1	kohlensaurer Kalk	
0,04	phosphorsaurer Kalk	
0,03	schwefelsaurer Kalk	
0,02	kohlensaure Talkerde	
0,02	Eisenoxyd-oxydul	
0,05	salpetersaures Ammoniak in 10 Grm. Wasser gelöst.	

Dieser Versuch wurde in mit Wachs überzogenem Porzellan angestellt, sowie die folgenden Versuche.

Die Kieselsäure, in welcher diese Pflanze wuchs, hatte gleiches Volumen wie der Sand und der Quarz bei obigen Versuchen. Sie war dargestellt aus kieselsaurem Kali mit Salpetersäure.

Das 1ste Blatt grün, das 2te Blatt sehr blassgrün, wesshalb noch 0,01 Grm. Eisenoxyd-oxydul zugesetzt wurde, und als das dritte Blatt sich ebenfalls sehr blassgrün entwickelte, ein Eisendraht in das Gemenge eingesteckt, wodurch die folgenden Blätter zwar etwas grüner wurden, aber doch noch blassgrün.

Halm 20 Zoll lang, sehr dünn und schmächtig, niederliegend. 6 Blätter, blass, schmal, 3 unvollständige Blüthen, ohne Frucht, 2 schmächtige Nebensprossen-Ansätze.

Die künstliche Kieselsäure sagt der Pflanze als Wurzelmedium *nicht* zu, auch wenn sie auf das allersorgfältigste gewaschen und geglüht ist. Die auf diese Weise dargestellte Kieselsäure reagirt immer *sauer*, wenn sie auf ein blassblau gefärbtes Lackmuspapier im nassen Zustand gelegt wird — auch nach dem Glühen, wenn man sie einige Augenblicke auf dem Reactionspapier liegen lässt, sogar die mit kohlensaurem Ammoniak gefällte Kieselsäure zeigt diese saure Reaktion auch nach dem Glühen. Der Verfasser überzeugte sich aber, dass diese saure Reaktion nicht nachtheilig auf die Pflanze einwirkt, denn eine in dieser Kieselsäure *ohne* alle Zusätze gezogene Haferpflanze

war gesund und von *lebhaftem* Grün, wenngleich klein und schmächtig, wie alle ohne Nahrungszusätze gezogenen Pflanzen, doch war diese besonders schmächtig.

Der Grund des schlechten Wuchses bei hinreichender Nahrung scheint hier zu liegen in der *Porosität* der Kieselsäure, in der *Luft*, welche in den Poren eingeschlossen ist, welche bewirkt, dass bei jedem Begiessen die Kieselkörnchen sich heben, ihre Lage ändern und dadurch nachtheilig auf die feinsten Wurzelfasern wirken. — Die Wurzeln dieser Pflanze waren ungewöhnlich fein.

No. 44.

Künstliche Kieselsäure, geglüht,

dargestellt wie bei No. 43.

Grm.	
0,035	Kieselsäure } kieselsaures Kali in 7 Grm. Wasser.
0,018	Kali }
0,1	kohlensaurer Kalk
0,03	phosphorsaurer Kalk
0,02	schwefelsaurer Kalk
0,01	kohlensaure Talkerde
0,03	Eisenoxyd-oxydul (ohne Eisenchlorid), möglichst frei von Mangan
0,03	salpetersaures Ammoniak in 10 Grm. Wasser.

Da das 2te Blatt dieser Pflanze wieder sehr blassgrün, mehr gelb war, so wurde noch 0,01 Grm. Eisenoxyd-oxydul zugesetzt, aber ohne Erfolg, denn das dritte Blatt, sowie die folgenden Blätter wurden blassgelblichgrün.

Halm 11 Zoll lang, schmächtig, 2 Blüthen, 1 Frucht.

Derselbe Versuch wurde in Kieselsäure wiederholt, die mit Salzsäure aus kieselsaurem Kali dargestellt war, mit gleichen Zusätzen aber vermehrt um 0,01 Grm. schwefelsauren Kalk und um 0,01 Grm. kohlensaure Talkerde.

Halm 9 Zoll lang, Blätter sehr blassgrün, 2 Blüthen, 1 Frucht. Die Wurzeln kurz, mit bräunlichen Stellen und schienen theilweise krank gewesen zu sein.

No. 45.

Gröblich zerstossenes Berliner Porzellan.

Grm.	
0,047	Kieselsäure } kieselsaures Kali in 10 Grm. Wasser
0,020	Kali }
0,14	kohlensaurer Kalk
0,04	phosphorsaurer Kalk
0,05	schwefelsaurer Kalk

Grm.
0,01 kohlensaure Talkerde
0,005 kohlensaures Mangan
0,05 salpetersaurer Ammoniak in 10 Grm. Wasser gelöst.

Eisen erhielt die Mischung dadurch, dass das Porzellan in einem eisernen Mörser zerstossen wurde.

Die grössten Stückchen dieses Porzellan-Mediums hatten einen Durchmesser von $1\frac{3}{10}$ Linie. Das feinste Pulver des Porzellans wurde davon entfernt, weil es Chlorverbindungen enthielt, die *sehr* schwer auszuwaschen waren. Der grobe Theil wurde vollständigst gewaschen, bis sich keine Spur von Reaction mit Silbersalz mehr zeigte. Das Volumen des Porzellanpulvers war um $\frac{1}{4}$ mehr als das Volumen bei den obigen Versuchen in Quarz etc.

Da sich das 1ste Blatt nicht regelmässig entwickeln wollte, so wurde das Gemenge nochmals gut durchmengt und ein neues Korn eingelegt, welches nun gute Vegetation zeigte.

Haupthalm 23 Zoll lang, Blätter normal, 9 Blüthen, ohne Frucht.

Als dieser Halm geblüht hatte, entstand eine Nebensprosse, sehr kräftig mit 5 Blüthen, ohne Frucht und nach diesem Nebenhalm entstand noch ein 2ter Nebenhalm mit 4 Blüthen und 2 Früchten.

Diese nachträgliche Fruchtbildung an dem zuletzt gebildeten Halm ist beachtungswerth.

Die Pflanze musste oft begossen werden, weil das grobkörnige Bodenmaterial rasch austrocknete, besonders da das zu diesem Versuch dienende Gefäss von Porzellan oben einen Durchmesser von $2\frac{1}{2}$ Zoll hatte, die Oberfläche des Bodens also grösser war wie bei den andern Versuchen.

Diese auffallend kräftige Pflanze abgeschnitten wog mit den Nebensprossen trocken = 1,2 Grm.

Sie wurde vorsichtig, bis zu anfangendem Glühen des Tiegels, *verkohlt,* der ungefärbte Wasserauszug der Kohle eingeengt, gab mit salpetersaurem Silber eine deutliche aber sehr schwache Trübung von Chlor-Silber, völlig unwägbar.

Schlussresultate und Bemerkungen.

Aus vorstehenden Versuchen scheint Folgendes hervorzugehen:

1. *Ohne anorganische* und *ohne stickstoffhaltige* Zusätze wächst der Hafer in gut geglühtem Sand, mit normaler Bildung, aber *sehr schmächtig, klein,* die Anzahl der Blüthen auf 2, die der *Früchte* auf 1 reducirt, *obgleich* der Sand *nicht* gänzlich frei von Silicaten und Spuren von phosphorsaurem Eisenoxyd war. — Die Assimilation der atmosphärischen Stoffe ist höchst deprimirt.

2. *Mit dem stickstoffhaltigen* Zusatz (*ohne* anorganischen Zusatz) wird *in diesem Sande* (der noch Spuren von Silicaten enthält) die Pflanze *länger,* trägt *eine* Blüthe und *eine* Frucht *mehr,* der Halm *verliert aber die Kraft, sich selbst zu tragen.* Die Assimilation bleibt noch sehr deprimirt. — In *ua rz* mit diesem Zusatz gezogen — fast *ohne* Halm, *ohne* Blüthe. — Die Assimilation also fast ganz verhindert.

3. *Ohne den stickstoffhaltigen* Zusatz aber *mit Zusatz* folgender 7 Stoffe *im Verein:*

Kieselsäure,
Kali,
Kalkerde,
Talkerde,
Eisen (oxydirt),
Phosphorsäure,
Schwefelsäure,

bleibt die Pflanze *klein* und *schmächtig wie* im ersten Falle, die Blüthenbildung aber *noch mehr* vermindert und die Fruchtbildung *hört ganz auf, dafür aber* zeigt sich Neigung zu einer *zweiten* Halmbildung. Das Ende der Vegetation ist also *nicht* normal.

Die Assimilation bleibt höchst deprimirt.

4. Werden *diese* 7 anorganischen Stoffe *mit* dem stickstoffhaltigen Zusatz vereint der Pflanze in passender Art gegeben (Vers. 17), so wird ihr Wuchs nicht nur normal, sondern auch *kräftig,* die Blüthenbildung *stark vermehrt* — aber normale *Fruchtbildung* mit normaler Beendigung der Vegetation findet *nicht* statt, aber wieder *erneuete* Halmbildung (*Nebensprossen*).

Die *Assimilation* findet *nun kräftig* statt, die Bedingungen hierzu scheinen also *jetzt erst* erfüllt zu sein.

5. *Fehlt* aber *einer* jener genannten 7 anorganischen Zusätze, der *stickstoffhaltige* Zusatz aber *bleibt,* so wird die Ent-

wickelung der Organe ganz oder theilweise *gestört* oder ihre Erscheinung ist *abnorm* und zwar in folgender Art:

Ohne Kalkerde, im 2ten Blatt absterbend, *ohne* Halmbildung.

Ohne Talkerde, der Halm niederliegend, schmächtig, Farbe abnorm, die Blüthenbildung sehr verändert und *nur* krüppelhafte Blüthen, ohne Frucht. (Bei einem neuern Versuch in vollkommen *gewaschner* Zuckerkohle, wurde durch Weglassen der Talkerde eine Pflanze *ohne* alle Blüthe erzogen, von sehr schlaffem Ansehen und unvollständiger Halmbildung.)

Ohne Kali, die Halmbildung sehr kurz, höchst schmächtig, niederliegend, Farbe abnorm, Blüthe bis auf *eine* reducirt und diese Einzige noch mangelhaft.

Ohne auflösliche Kieselsäure und ohne Kali, die Halmbildung bis auf 3 Zoll Länge reducirt, Farbe abnorm, Blätter absterbend *vor* der Zeit, *ohne* Blüthe.

Ohne Phosphorsäure, Halmbildung schmächtig, niederliegend, Farbe blass, Blüthen bis auf *eine* (vollständige) reducirt, *keine* Fruchtbildung, dagegen noch Neigung zu erneuter Halmbildung in *einem* Nebensprossen.

Ohne Schwefelsäure, keine Halmbildung, die Pflanze stirbt im 3ten Blatt, nachdem sie noch einen Versuch erneuter Halmbildung mit gleichem Misslingen gemacht hat.

Ohne Eisen, fehlt der Pflanze die *grüne* Farbe mehr oder weniger, einer ohne Licht gezogenen Pflanze ähnlich, die Blüthenbildung hört auf — oder ist sehr verändert (Versuch 12 *characteristisch*). (Bei Gegenwart von Thonerde in der Erdmischung *scheint* die Blüthenbildung weniger durch Abwesenheit von Eisen zu leiden, Versuch 16, doch konnte die Thonerde noch Spuren von Eisen enthalten. In einem spätern Versuch in vollkommen gewaschner *Zuckerkohle,* brachte die Pflanze *ohne Eisen* weder Halm noch Blüthe, *nur fast weisse Blätter.*)

6. Es erscheinen hiernach jene 7 anorganischen Stoffe zu den *nothwendigen Bestandtheilen* dieser Pflanzen zu gehören und *bis zur vollen Ausbildung der Blüthe zu genügen,* wenn der passende *stickstoffhaltige* Zusatz nicht in der Kette fehlt. Ob das *Chlor* dazu gehört? das lassen die Versuche *noch nicht ganz streng* entscheiden, weil sich bei denen Pflanzen, wo jede zufällige Einmischung von Chlor mit Sorgfalt durch Reinigung

und Begiessen mit *doppelt* destillirtem Wasser sich dennoch nachweisbare Spuren von Chlor in der Pflanze fanden, was nicht von dem Samenkorn herrühren konnte, weil in einem einzigen Korn kein Chlor nachzuweisen ist.

Zu der Fruchtbildung schienen jene 7 anorganischen Stoffe *keineswegs* auszureichen, worauf Verfasser weiter unten zurückkommt.

7. *Das Natron* scheint das Kali *nicht* ersetzen zu können. (Vers. 22.)

8. Es sind hiernach die meisten Resultate dieser Versuche in Quarzsand und Quarz nahe übereinstimmend mit den Resultaten der Versuche, welche Verfasser im Jahre 1848 in *Zuckerkohle* anstellte, wenn man berücksichtigt, dass der Sand Spuren von Silicaten und Versuche 1, 2, 3, 4 nicht absolut frei von phosphorsaur. Eisen waren, wovon dieser Sand Spuren enthält, — und dass jene Zuckerkohle auch nicht ganz frei von anorganischen Spuren war, wie sich später fand.

Der Versuch *ohne* anorganische Zusätze aber *mit* salpetersaurem Ammoniak ist *in der Zuckerkohle* ganz verschieden von diesem Versuch in Sand ausgefallen, weil *zu diesem* Versuch in Zuckerkohle offenbar *zu viel* salpetersaures Ammoniak genommen wurde, wie dieses die Wurzeln bewiesen. Auch bei dem Eisen scheint die Verschiedenheit der Resultate beider Versuchsreihen *nur in der Quantität* des Eisenzusatzes zu liegen, wie aus Folgendem erhellen wird.

9. *Das Mangan* scheint wenigstens *vor* der Fruchtbildung *nicht* nothwendig zu sein für diese Pflanze (Vers. 17) — *wenn* nicht zu viel Eisen im Boden ist. Die Mangan-Frage liess sich mit der Zuckerkohle *schwer* entscheiden, weil die weit stärkere Auflöslichkeit des Eisens in feuchter Kohle das richtige Quantitativ-Verhältniss zu finden erschwerte, weshalb bei den Versuchen in Kohle das Mangan *des Eisens wegen* als nothwendig erschien. (Aus gleichem Grunde wird in der *Erde des Ackers,* wo der Eisengehalt oft über 1 Procent beträgt, zugleich immer mit Humustheilen in Berührung, — das Mangan gewiss immer *relativ nothwendig* für die Pflanze sein.)

10. *Zu viel Eisen* macht die Halmbildung *abnorm*, die Blätter bekommen braune *vertrocknete Stellen* (Eisenflecke) an verschiedenen Stellen (übereinstimmend mit den Versuchen in

Zuckerkohle, nur waren in dieser die Flecke in der Farbe verschieden). Die Blüthenbildung deprimirt, die Fruchtbildung hört auf.

Dass die Pflanze aber nur ***sehr kleine Mengen von Eisen*** bedarf, das ergab die Prüfung der Asche der normal-fruchttragenden und normal-endigenden Pflanze von 35 in mit Salzsäure gereinigtem Bachsand, mit den nöthigen Zusätzen, aber ohne besondern Zusatz von Eisen gezogen.

11. ***Das phosphorsaure Eisenoxyd*** verträgt diese Pflanze ***gut*** als Eisenquelle (Vers. 18). Auch das ***Eisenoxydhydrat*** kann im Quarz-Medium zugesetzt, als Eisenquelle dienen (Versuch 32), weil sich das Quarz-Gemenge bald von der Tiefe aufwärts ***grün färbt*** durch ***Kieselinfusorien,*** welche hier die Wirkung des Oxydhydrates mit erklären.

12. ***Fluor-Calcium*** deprimirt den Wuchs dieser Pflanze, verhindert die Blüthenbildung, selbst in kleiner Menge zugesetzt (Vers. 41).

13. Die normale Fruchtbildung mit den oben genannten 7 anorganischen Stoffen, vereint mit dem stickstoffhaltigen Zusatz ist in ***Quarz nicht*** gelungen, nur die Controle-Versuche in geglühtem ***Bachsand*** (33, 34), so wie in mit Salzsäure ***gereinigtem*** Bachsand (35) machen hier eine ***merkwürdige Ausnahme*** und bewiesen zugleich, dass jenes Misslingen nicht etwa in der Jahreszeit lag. Diese Controle-Versuche beweisen aber auch, dass die 7 Zusätze mit dem Stickstoffhaltigen ***hier*** ausreichend waren, sie hätten daher auch in den Versuchen in Quarz ausreichen müssen zur normalen Fruchtbildung — folglich muss ***dieser Bachsand*** einen oder den andern ***anorganischen Stoff*** enthalten, der sich ***nicht*** unter den oben genannten 7 Stoffen findet — ***zur Fruchtbildung*** aber ***speciell*** nothwendig ist.

14. ***Die Thonerde scheint fast*** ein solcher zu der Fruchtbildung nothwendiger Stoff zu sein, wenigstens sprechen einigermassen dafür: der Versuch 27 mit Thonerdehydrat mit 2 keimfähigen Früchten, Vers. 31 mit künstlichem Thonkalisilicat mit 2 keimfähigen Früchten, so wie 30 mit Feldspath von Baveno mit 2 keimfähigen Früchten. — Der Versuch 32 mit Nadel-Zeolith (Stolecit) von Island (***frei von Natron***) — brachte ***keine*** Frucht — spricht also ***dagegen***, als Thonerde-Silicat.

15. Der Versuch 38 mit 3 Decigrm. Thon von Almerode

(schwach geglüht) *mit 5* keimfähigen Früchten scheint aber zu beweisen, dass dieser Thon *ausser* der fraglichen Thonerde *noch einen* oder den anderen *nothwendig zur Fruchtbildung gehörenden* anorganischen Stoff enthält, da die Thonerde in diesem Thon nur etwa 6 Centigrm. betrug, und geglüht wenigstens nicht auflöslicher war als das Thonerdehydrat von Versuch 27, wo *viel weniger* Früchte erhalten wurden. Dieser geschlämmte Thon enthält nach Forchhammer ausser kieselsaurer Thonerde ohngefähr 13 p. C. Kali, Mangan, Eisen und Spuren von Kalk (wahrscheinlich auch Spur von Natron?).

16. Die *Nebensprossenbildung* verdient einer besonderen Beachtung in Bezug auf Fruchtbildung. Wo Nebensprossen bei diesen Versuchen auftreten, ist *die Zeit ihres Entstehens* zu unterscheiden nach den Vegetationsperioden dieser Versuchspflanzen, sowie nach der Anzahl der Früchte. Die Nebensprossen entstanden nämlich *kurz vor* oder *mit* dem Erscheinen der Blüthe bei allen denen Versuchen, *wo keine* Fruchtbildung stattfand.

Bei Versuch 27 mit Thonerdehydrat *mit 2* Früchten,

bei „ 31 mit künstlichem Thonerde-Kalisilicat mit nur zwei keimfähigen Früchten, so wie bei Versuch 30 mit Feldspath von Baveno mit 2 Früchten, — zeigten sich erst *nach der Blüthe* Nebensprossen, auch erreichten sie hier noch eine gewisse Grösse, bei 32 sogar mit 5 Blüthen. — Dagegen bei Versuch 82 mit 3 Decigrammen *Thon* von Almerode *mit 5 vollständigen* Früchten — erscheinen, merkwürdiger Weise, erst *bei* Eintritt *der Reife* der Frucht 2 kleine Ansätze zu Nebensprossen.

Es ist aber endlich der Fall zu beachten, wo sich *keine Spur* von Nebensprossen zeigt — nämlich bei allen Controle-Versuchen *in geglühtem Bachsand* (33, 34, 35) mit 6, 8, 9 *vollständigen* Früchten. Fasst man nun das Verhältniss der Anzahl der Blüthen zur Frucht im Verein mit den Nebensprossen ins Auge, wie es hier folgt:

Versuch	27	mit Thonerdehydrat	7 Blüth.	2 Fr.	2 Nebenspr.
„	28	mit Thon von Almerode	8 „	5 „	2 „ (kleinste)
„	30	mit Feldspath von Baveno	4 „	2 „	2 „
„	31	mit künstl. Thonerde-Kalisilicat	6 „	2 „	2 „
„	32	mit Controleversuch in geglühtem Bachsand	8 „	6 „	0 „
„	34	desgleichen	9 „	8 „	0 „
„	35	in mit Salzsäure gereinigtem Bachsand	11 „	9 „	0 „

so findet man das Verhältniss der Blüthe zur Frucht {bei 28 wie 8 zu 5 / bei 32 wie 8 zu 6.

Dieses Verhältniss ist also in diesen beiden Versuchen sehr nahe *gleich* und es ist deshalb merkwürdig, dass dieser so nahen Gleichheit ungeachtet — die *Vegetation* der Pflanze *in Bachsand mit der Reife der Frucht aufhört*, dagegen in der mit 3 Decigrammen *Thon* von Almerode *in Quarz* gezogenen Pflanze (28) die Vegetation noch *nicht beendigt* ist, sondern *nach der Reife der Frucht* — noch *2 kleinste Nebensprossen* treibt.

Es scheint hierin ein neuer Beweis zu liegen, dass in diesen 3 Decigrammen Thon von Almerode — ausser der Thonerde — noch einer oder der andere zur normalen *Fruchtbildung nothwendige* anorganische Stoff enthalten war — aber *nicht* in so zureichender Quantität, um diejenige Anzahl der Früchte hervorzubringen, *welche nöthig ist*, um die Lebenskraft dieser einjährigen Pflanze gleichsam *ganz zu binden* — und die Vegetation *normal zu beendigen*.

17. Es hat dieser Versuch mit *3 Decigrammen* geschlämmtem und schwach bei freiem Luftzutritt geglühtem Thon von Almerode noch ein besonderes Interesse, indem er einen *Massstab* der *äussersten Grenze* des quantitativen Bedürfnisses *gewisser zur Fruchtbildung nothwendigen*, in diesen 3 Decigrammen Thon enthaltenen anorganischen *Stoffen*, (unter diesen Umständen) angiebt. Denn dass *durch* die Bildung *von 5 Früchten* die *in dem Thon dargereichte* Quantität jener noch nicht ausgemittelten Stoffe *erschöpft wurde*, das folgt daraus, weil nach dieser Bildung *noch etwas freie Lebenskraft* zur Bildung von 2 kleinsten Nebensprossen übrig blieb, welcher Rest von Lebenskraft *bei ausreichendem anorganischen* Stoff gewiss noch durch vermehrte Frucht gebunden worden sein würde, denn an den übrigen Stoffen fehlte es nicht, wie 35 beweist.

18. Ein ganz besonderes Verhalten zeigt die Pflanze in 37 in geglühtem Bachsand, welcher, ausser den gewöhnlichen Zusätzen, noch *Chlorkalium* und *kohlensaures Natron* erhielt. Hier zeigen sich Nebensprossen zu einer besonderen Zeit, *nämlich ehe* die Halmröhre des Haupthalmes sich entwickelte. Es findet also hier die Nebensprossenbildung in derjenigen Vegetationsperiode statt, in welcher sie auch bei dem Hafer auf *kräftigem Ackerboden* stattfindet — zugleich findet sich aber

auch *Vermehrung der Fruchtbildung* durch die *Früchte eines dieser Nebensprossen.*

Dass hier 0,005 Grm. Chlorkalium und 0,001 kohlensaures Natron oder eines von beiden *die Vermehrung* der Fruchtbildung *durch Nebenhalmbildung* bedingt hat, scheint klar zu sein, da dieses bei dem gleichzeitigen Gegenversuche in Bachsand *ohne* beide Zusätze *nicht* stattfand. Es scheint dieser Versuch aber zu beweisen, dass in dem Chlorkalium und dem kohlensauren Natron *wenigstens einer der zur Fruchtbildung specifisch nothwendigen* Stoffe enthalten ist, ob aber Chlor und Natron odér *einer von beiden* hier wirksam war, das müssen neue Versuche entscheiden, welche sich der Verfasser vorbehält. Auffallend ist aber, dass der Versuch in Feuerstein mit diesen Zusätzen (38) doch keine Frucht trug. (So nachtheilig konnte das nochmalige Durchmengen nicht wirken.)

19. Das *Erscheinen* von Nebensprossen,bei denen *in Quarz* gezogenen Versuchspflanzen, *mit oder nach der Reife* der Frucht, scheint ein *Kennzeichen* zu sein für das gänzliche oder theilweise *Fehlen zur Fruchtbildung nothwendiger* Stoffe, welches Kennzeichen der Verfasser gleichsam als Reagens zu gebrauchen für nothwendig hält, weil ohne dessen Beachtung man (zum Beispiel) verleitet werden könnte, bei der Bildung der 2 keimfähigen Früchte von 27 und 28, die *Thonerde* wirklich als die specifische Bedingung zur Fruchtbildung anzusehen, während bei Beachtung jenes Kennzeichens sich ergeben kann, dass die Thonerde hier *ganz unnöthig* ist, indem *vielleicht* ein kleinster Rückhalt von *Natron* in dieser *Thonerde* oder in dem *Thonerde-Kalisilicat* die alleinige Ursache ist, welches nach einigen bekannten Aschenanalysen dieser Pflanze, die *für* das Natron, alle aber *gegen* die Thonerde sprechen, auch viel wahrscheinlicher erscheint — so wie nach den Versuchen 32 und 37 zu urtheilen.

Die Haferpflanze muss als einjährige Pflanze mit der vollen *Reife der Frucht* ihre Vegetation *ganz beendigen*, wenn man Sicherheit darüber verlangt, dass die Pflanze *alle nothwendigen* Nahrungstoffe in *zureichender* Menge und *als namhafte* Glieder in der Reihe der zugesetzten Stoffe *erhalten* hat.

20. *Bei allen* diesen Versuchspflanzen wurde beobachtet, dass sich *im Anfang der* Bildung *des ersten Blattes* an dessen Spitze *nach Sonnenuntergang* ein kleiner klarer farbloser Tro-

pfen bildet (wie Thau), bei Nacht noch etwas grösser werdend, am Tage verschwindend, ausgenommen bei sehr feuchter Luft. Dieser Tropfen enthält *Gummi*. Besonders reich an Gummi war der Tropfen bei einer *in Zuckerkohle ohne* anorganische Zusätze aber *mit* 0,04 Grm. salpetersaurem Ammoniak (in 8 Grm. Wasser gelöst) gezogenen Haferpflanze. Bei weiterer Ausbildung des Blattes verliert sich die Erscheinung und sie kommt *nur* bei dem ersten Blatt vor, *bei keinem der folgenden* Blätter.

Bei Tage sieht man das trockene Gummi als zarten Rückstand an der Spitze des Blattes hängen. — Diese Erscheinung ist unabhängig vom Boden, denn sie fand statt sowohl im reinen Sand, im Bachsand, im Quarz und in der Zuckerkohle. *Auch bei der Keimprobe* der bei diesen Versuchen *erhaltenen Früchte* fand die Erscheinung statt, besonders stark bei den in Versuch 3 mit salpetersaurem Ammoniak *ohne* anorganische Zusätze in Sand gezogenen 2 Früchten, wo sich das Tröpfchen auch am Tage noch länger erhielt. Bei der Keimprobe *der Früchte* von Versuch 13, 14 und 27 fand das Tröpfchen sich auch ein, aber etwas *verspätet*, weil sich das erste Blatt hier *langsamer* entwickelte (die Keimprobe wurde bei allen in reinem Sand angestellt). Die Erscheinung des Tropfens ist oft in 2 Tagen vorüber.

21. Bei der Keimprobe *der Früchte* von 13, 14, 27 fand eine etwas abnorme Entwickelung des ersten Blattes statt, denn als es aus seiner Scheide trat, blieb es, schon 1 Zoll lang, noch *röhrenförmig*, ohne sich an der Spitze zu entfalten, sich aber *später* doch normal entfaltend. Diese Abnormität beweist in der Regel eine Störung in der Entwickelung der Wurzel — und fand bei den übrigen Keimproben *nicht* statt, *namentlich nicht* bei den 5 Früchten von Versuch 28 (Thon von Almerode).

22. Eine, in Quarzpulver, mit den *anorganischen* Zusätzen versehen, bis zum 1sten oder 2ten Blatt *entwickelte* Haferpflanze verträgt den Zusatz von auch nur 0,02 Grm. salpetersaurem Ammoniak in 5 Grm. Wasser gelöst *nicht*, sie bekommt gelbe Flecken. — Was die Pflanze *von diesem* Zusatz erhalten soll, das muss sie *gleich beim Keimen* im Boden *finden*, sonst wird der Organismus, besonders in der Wurzelentwickelung, gestört.

23. Da sich ein Boden — mit der Pflanze selbst *am besten* gleichsam analysiren lässt, ob er nämlich *alle nöthigen Be-*

standtheile in einer *für die Pflanze brauchbaren Art* enthält; — so dürfte der in obiger Versuchsreihe befolgte Weg (Zusatz einzelner Bestandtheile in isolirenden Gefässen) — auch in gewissen Fällen Anwendung finden bei manchen natürlichen Bodenarten, um die darin *fehlenden* Stoffe auszumitteln, weil Bodenanalysen *bekanntlich* nicht immer genügen.

Da das Ziel dieser Versuchsreihe noch nicht ganz erreicht ist, wenngleich nicht nur die *Nothwendigkeit* der *anorganischen* Bestandtheile, so wie die *einer Stickstoffverbindung* im Boden, für die Haferpflanze, sondern auch *die einzelnen Glieder* der anorganischen Kette (mit Ausnahme der Chlorfrage) *bis zur vollen Blüthenbildung,* hierduch als synthetisch nachgewiesen wohl angenommen werden dürfen; so wie auch, dass *speciell zur Fruchtbildung* noch *wenigstens ein* anderer *anorganischer* Stoff zum Schluss der Kette gehört, welcher eine oder andere Stoff aber noch nicht ausgemittelt ist, so muss sich dessen Ausmittelung der Verfasser noch vorbehalten.

II.

Ueber die Menge des Kalis, die dem Boden durch die Cultur des Weinstocks entzogen wird.

Von

Boussingault.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* XXX. p 369.)

Das beständige Vorkommen des Weinsteins in dem Weine und die beträchtlichen Quantitäten dieser Substanz, welche in den Weinländern producirt werden, haben die Annahme veranlasst, dass der Weinstock dem Boden eine grosse Menge Kali entziehe. Es ist dies jedoch nur eine Vermuthung, denn zieht man in Betracht, dass man dem Weinstock nicht mehr Dünger als den Cerealien giebt, so muss man daran zweifeln, dass eine Weinerndte, so gross sie auch sein mag, mehr Kali als irgend eine Ernte unserer Wechselwirthschaft erfordere.

Um diese Frage zu erledigen, ermittelte ich die Quantität und die Natur der Mineralsubstanzen, die im Jahre 1848 auf unserem Weinberg zu Smalzberg bei Lampertsloch dem Boden entzogen worden waren und bestimmte die Menge und die Zusammensetzung der Asche 1) der Weinreben, 2) der Trestern, 3) des Weines. Da das Weinlaub auf dem Boden blieb, so war eine Bestimmung der mineralischen Bestandtheile in demselben nicht erforderlich.

Die Oberfläche des Weinberges, auf welchen sich die nachstehenden numerischen Daten beziehen, beträgt 170 Aren. Das Terrain enthielt viel Kalksteinstückchen.

Die Fläche gab im Jahre 1848 55,05 Hectoliter Wein. Die an der Luft getrockneten Weintrestern wogen 492 Kilogrm.; 100 Theile so getrocknete Trestern hinterliessen 6,65 Theile Asche, entsprechend 32,72 Kilogrm. auf 492 Kilogrm.

Der im Frühjahr des Jahres 1849 ausgeführte Weinschnitt gab 2624 Kilogrm. Reben. Ich bemerke hierbei, dass im Jahre 1850 bis auf 100 Kilogrm. ungefähr dieselbe Quantität erhalten wurde.

100 Theile Reben, in demselben Zustande, in welchem sie getrocknet worden waren, hinterliessen nach dem Verbrennen 2,44 Theile Asche, oder 64,03 Kilogrm. für die Totalmenge der Reben. Es wurde eine hinlängliche Menge von Reben eingeäschert, damit die Aschenquantität mehrere Kilogrm. betrug.

Ein Liter Wein hinterliess 1,870 Grm. einer sehr weissen Asche.

Die Analysen dieser Aschen wurden in einem Laboratorium von Houzeau ausgeführt; die Resultate sind in folgender Tabelle enthalten:

	Trestern-asche	Reben-asche	Rebenasche nach Abzug des Sandes	Asche aus einem Liter Wein
Kali	36,9	18,0	20,1	0,842
Natron	0,4	0,2	0,2	0,000
Kalk	10,7	27,3	30,5	0,092
Talkerde	2,2	6,1	6,8	0,172
Eisenoxyd-Thonerde	3,4	3,8	4,2	„
Phosphorsäure	10,7	10,4	11,6	0,412
Schwefelsäure	5,4	1,6	1,7	0,096
Chlor	0,4	0,1	0,1	Spuren
Kohlensäure	12,4	20,3	22,9	0,250
Sand und Kieselerde	15,3	10,9	0,5	0,006
Verlust	2,2	1,3	1,4	„
	100,0	100,0	100,0	1,870

Aus diesen Zahlen berechnen sich die Mengen der Mineralsubstanzen, welche im Jahre 1848 dem Boden auf dem Weinberg von 170 Ackern Fläche entzogen worden sind, folgendermaassen:

	Kali	Natron	Kalk	Talkerde	Phosphor-säure	Schwefel-säure
	K.	K.	K.	K.	K.	K.
In den Reben	11,53	0,13	17,48	3,91	6,66	1,02
In den Trestern	12,07	0,13	3,50	0,72	3,50	1,77
In dem Weine	4,64	0,00	0,51	0,95	2,27	0,53
Gesammtmenge	28,24	0,26	21,49	5,58	12,43	3,32

Diese Zahlen gaben für eine Hectare:

Kali	16,42	Kilogrm.
Natron	0,15	„
Kalk	12,49	„
Talkerde	3,24	„
Phosphorsäure	7,23	„
Schwefelsäure	1,93	„

Diese Untersuchungen zeigen der allgemein verbreiteten Ansicht zuwider, dass die Kultur des Weinstocks nicht mehr Kali als die anderen Kulturen braucht; so wird z. B. in der Nähe von Smalzberg einer Hectare Erde entzogen:

	Alkali	Phosphorsäure
von Kartoffeln	63 Kilogrm.	14 Kilogrm.
von Runkelrüben	90 „	12 „
von Weizen nur Stroh	27 „	19 „

III.

Ueber die flüchtigen Säuren des Harns.

(Aus den Nachrichten der G. A. Universität und der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen.)

Der Königl. Ges. der Wissenschaften zu Göttingen wurde am 26 October durch Herrn Hofr. Wöhler eine Abhandlung über diesen Gegenstand von Herrn Dr. Städeler vorgelegt.

Wie es öfters gelingt, sagt der Verf., aus den Zersetzungsproducten, die man künstlich aus einem organischen Körper

hervorbringt, eine wahrscheinliche Vorstellung von seiner eigentlichen Zusammensetzungsweise zu bekommen, so sucht man auch aus den Bestandtheilen der Excrete des lebenden Organismus, die als Endproducte der, das Blut und die Organe constituirenden Materien betrachtet werden müssen, eine Kenntniss von der Constitution dieser Blutbilder und der chemischen Processe, die mit den Erscheinungen des Lebens in nothwendigem Zusammenhange stehen, zu erlangen. Vielfach sind deshalb die Absonderungsstoffe der Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, doch sind die flüchtigen Bestandtheile derselben bis jetzt fast ganz unberücksichtigt geblieben, obwohl ihre Kenntniss von nicht geringerer Bedeutung für die Beantwortung jener wichtigen Fragen ist wie die Kenntniss der nicht flüchtigen Bestandtheile. Aus diesem physiologischen Gesichtspunkte unternahm der Verf. eine Untersuchung der bis jetzt noch ganz unbekannten flüchtigen Bestandtheile des Harns, aus der wir auszugsweise Folgendes hier mittheilen.

Sowohl im Menschenharn wie in dem Harn der Herbivoren lassen sich zwei Gruppen von Säuren und ein indifferenter stickstoffhaltiger Körper nachweisen, deren Quantität jedoch in dem Harn verschiedener Thiergruppen in hohem Grade zu variiren scheint. Während beim Menschenharn nichts weiter als eine sichere Nachweisung der verschiedenen Gruppen möglich war, konnten aus dem Harn der Herbivoren die einzelnen Körper in der Menge abgeschieden werden, dass bei dem grösseren Theile derselben auch eine Ermittelung der elementaren Zusammensetzung möglich war. Da diese flüchtigen Körper übrigens immer nur einen kleinen Theil des Harns ausmachen, so waren grosse Mengen davon zur Untersuchung erforderlich, und da dem Verf. der Harn von Kühen am leichtesten zugänglich war, so diente dieser vorzugsweise zu den folgenden Versuchen.

Etwa 80 Pfund Morgenharn von Kühen, die den Tag über auf die Weide gingen und Abends und Morgens mit Heu, Stroh und Kleie gefüttert wurden, wurde mit Kalkhydrat vermischt, nach einmaligem Aufkochen vom überschüssigen Kalk abgegossen und bei Siedhitze auf etwa $\frac{1}{8}$ eingedampft. Das Filtrat wurde darauf bei guter Abkühlung mit Salzsäure übersättigt, und die ausgeschiedene Hippursäure nach 12 Stunden von der Mutterlauge getrennt.

Durch Destillation derselben und durch wiederholte Rectificationen der Destillate gelang es die im Wasser gelösten flüchtigen Körper zu condensiren, und es wurde endlich ein ölförmiges, schwach gelbliches Liquidum von sehr widerwärtigem Geruch erhalten, welches grösstentheils in dem mit übergegangenen Wasser niedersank. Die Ausbeute betrug etwa 30 Grm. Aus der verschiedenen Schwere dieses ölförmigen Productes, und aus dem Verhalten gegen Kalilauge, welche einen Theil desselben ungelöst liess, musste auf ein Gemenge von verschiedenen Körpern geschlossen werden; es wurde deshalb nach Zusatz einer gewogenen Menge Kalihydrat eine neue Destillation vorgenommen, wobei ein leichtes gelbliches Oel erhalten wurde.

Dieses Oel, dessen Geruch am besten mit dem eines Gemenges von Rosmarin- und Origanumöl verglichen werden kann, ist nicht ursprünglich im Harn vorhanden, sondern scheint sich erst durch Einwirkung von Kali aus dem unangenehm riechenden Körper zu bilden. Es reagirt neutral, enthält Stickstoff, wird von concentrirter Schwefelsäure mit tiefrother Farbe gelöst, und wird in wässriger Lösung durch basisch essigsaures Bleioxyd nicht gefällt. So wünschenswerth auch eine nähere Untersuchung dieses stickstoffhaltigen Körpers sein musste, so war sie doch der geringen Ausbeute wegen unmöglich.

Da die Abscheidung der Hippursäure aus dem eingedampften Harn mit Salzsäure geschehen war, so musste unter den an Kali gebundenen Säuren auch Salzsäure, und ebenfalls Benzoësäure, gebildet durch Zersetzung von Hippursäure, vorhanden sein. Um diese letzteren abzuscheiden, wurden $\frac{5}{6}$ vom angewandten Kali mit Schwefelsäure gesättigt, und so lange destillirt, bis in dem Destillate durch basisch essigsaures Bleioxyd kein Niederschlag mehr entstand.

Die erhaltene Flüssigkeit, deren Geruch jetzt grosse Aehnlichkeit mit dem der Phenylsäure (Carbolsäure) hatte, wurde wiederholt mit Kochsalz neuen Destillationen unterworfen, bis der grösste Theil der Säuren ölförmig erhalten war, und nur noch eine geringe Menge einer wässerigen Lösung übrig blieb. Da dieselbe stark sauer reagirte, so konnte die Oelschicht nicht allein aus Phenylsäure bestehen; das Destillat wurde deshalb zur Abscheidung der sauer reagirenden Körper mit kohlensaurem

Natron gesättigt und 24 Stunden hindurch häufig geschüttelt, wodurch sich die Oelschicht verminderte.

Die Säuren, welche durch kohlensaures Natron nicht gebunden waren, wurden mit Aether ausgezogen, die Lösung mit concentrirter Kalilauge vermischt, und der Aether durch Destillation entfernt. Die zurückbleibenden Kaliverbindungen wurden darauf mit Kalibicarbonat zersetzt und das übergehende Product, welches etwa 25 Grm. betragen mochte, mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

Schon bei 120° entstand ein schwaches Aufwallen, wobei ölförmige Tropfen zugleich mit einer milchigen Flüssigkeit übergingen; das Thermometer stieg dann rasch bis 180° und bei 195° wurde der Siedepunct constant, wobei auch die Hauptmenge des Destillats, welches in 5 Portionen aufgefangen wurde, überging.

Die zwischen 120°—180° aufgefangene Portion war ein Gemenge von Phenylsäure und Wasser; auch konnte bei sämmtlichen Destillaten im Geruch, im Verhalten gegen basisch essigsaures Bleioxyd, gegen Eisenchlorid und gegen Fichtenholz kein Unterschied von der Phenylsäure wahrgenommen werden. Dagegen zeigte sich bei den letzten Portionen eine wesentliche Abweichung im Siedepunct, im Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure und endlich noch dadurch, dass mit Eis und Kochsalz keine Krystallisation bewirkt werden konnte. Durch die Elementaranalyse stellte es sich endlich heraus, dass die Phenylsäure mit einem Körper gemengt war, der sich durch einen grösseren Reichthum, sowohl an Kohlenstoff als auch an Wasserstoff davon unterscheidet.

Während die Zusammensetzung der Phenylsäure durch die Formel $C_{12}H_6O_2$ repräsentirt wird, muss die Zusammensetzung dieses kohlenstoffreicheren Körpers, den der Verfasser *Taurylsäure* nennt, durch die Formel $C_{14}H_8O_2$ ausgedrückt werden.

Die Taurylsäure ist demnach mit dem Anisol isomer, von welchem sie sich aber schon durch den weit höher liegenden Siedepunct unterscheidet. Dieselbe Formel hat man auch für das Kreosot angenommen, doch weist der Verfasser nach, dass die Zusammensetzung desselben nicht dadurch ausgedrückt werden kann, wenn man Ettling's Analysen, die einzigen, welche bis jetzt vom Kreosot bekannt sind, nach den neueren, richtige-

ren Atomgewichten berechnet. Nach seinem Dafürhalten ist Reichenbach's Kreosot nichts Anderes als eine unreine Phenylsäure.

Die Eigenschaften der Taurylsäure konnten, da eine vollständige Trennung derselben von der Phenylsäure bis jetzt nicht gelungen ist, nicht mit Sicherheit festgestellt werden; wesentliche Unterschiede liegen aber darin, dass ihr Siedepunct mindestens um 10° höher ist, dass sie bei starker Abkühlung nicht krystallisirt, und dass sich beim Vermischen derselben mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure eine gepaarte Säure, *Taurylschwefelsäure*, bildet, die nach kurzer Zeit in zarten weissen Dendriten, die allmählig zu kugeligen Massen zusammenwachsen, anschiesst. Die vierte Portion des Destillats war so reich an Taurylsäure, dass sie nach kurzer Zeit gänzlich erstarrte, die dritte dagegen erstarrte nur theilweise, und der flüssigbleibende Theil bestand aus Phenylschwefelsäure, was durch die Analyse des Bleisalzes nachgewiesen wurde. Ausserdem diente noch die leichte Umwandlung der Phenylsäure in Pikrinsalpetersäure dazu ihr Vorhandensein ausser allen Zweifel zu setzen.

Die Lösung der Natronsalze, welche durch Behandeln mit Aether von der Phenylsäure und Taurylsäure getrennt waren, wurde zur Entfernung des aufgelösten Aethers eingedampft, dann mit Schwefelsäure zersetzt und der Destillation unterworfen.

Das Destillat, welches einen eigenthümlichen, der Buttersäure etwas ähnlichen Geruch hatte, trennte sich in zwei Schichten. Die untere bildete ein farbloses, schweres ölförmiges Liquidum, welches etwa 4 Grm. betragen mochte, die obere war eine Auflösung dieser Säuren in Wasser und röthete stark das Lackmuspapier.

Durch Kochen mit kohlensaurem Baryt wurden die Säuren an Baryt gebunden, und die Salze durch Krystallisation getrennt.

Das zuerst anschiessende Salz enthielt im Mittel 27,6 p. C. Baryterde und unterschied sich von den folgenden Krystallisationen, welche im Mittel 39,13 p. C. Baryt enthielten, dadurch, dass es beim Erhitzen vor der Zersetzung schmolz. Die letzte Krystallisation zeigte sich wiederum schmelzbar, und der Barytgehalt stieg über 40 p. C. (Gefunden wurden 41,0 und 44,64 p. C.)

In grösster Menge war die Säure vorhanden, deren Barytsalz 39,13 p. C. Baryt enthielt; der Verfasser schlägt für dieselbe den Namen *Damalursäure* (von δάμαλις und οὖρον), und für die Säure, deren Barytsalz 27,6 p. C. enthielt, den Namen *Damolsäure* vor. Die zuletzt anschiessenden Salze waren Gemenge von damalursaurem Baryt mit einem anderen Barytsalz, von welchem es noch unentschieden bleibt, ob die Säure darin Buttersäure, Valeriansäure, oder eine ebenfalls noch unbekannte Säure ist.

Die Lösungen sämmtlicher Barytsalze reagirten alkalisch, und die aus den Salzen abgeschiedene Damalursäure und Damolsäure waren schwerer als Wasser.

Durch Zersetzung des damalursauren Baryts mit salpetersaurem Silberoxyd wurde ein Silbersalz dargestellt. Es bildet ein weisses, sich am Licht nicht veränderndes Pulver, und ist im reinen Wasser nur sehr wenig löslich. Dieses Silbersalz wurde benutzt um die Elementarbestandtheile der Säure zu bestimmen und das Atomgewicht derselben zu controliren.

Es stellte sich dabei heraus, dass die Zusammensetzung der freien Säure durch die Formel HO, $C_{14}H_{11}O_3$ ausgedrückt werden muss. Die Zusammensetzung des Silbersalzes ist $= AgO, C_{14}H_{11}O_3$, und die des Barytsalzes $=$ BaO, $C_{14}H_{11}O_3$, was vollkommen mit dem gefundenen Gehalt an Silberoxyd und Baryt in den Salzen übereinstimmt.

Die Damalursäure enthält 2 Aeq. Wasserstoff weniger als die Oenanthsäure, und sie steht also zu derselben in dem gleichen Verhältniss wie die Angelikasäure zur Valeriansäure und die Akrylsäure zur Propionsäure. Demnach scheint sich eine zweite Reihe von homologen Säuren herauszustellen, die sich von den sogenannten fetten Säuren durch einen Mindergehalt von 2 Aeq. Wasserstoff unterscheiden.

Am besten ist die Damalursäure dadurch charakterisirt, dass ihr Barytsalz beim Erhitzen nicht schmilzt und nach dem Glühen einen kohlensauren Baryt hinterlässt, der ganz die Form des Salzes hat.

Von der Damolsäure konnte nur das Atomgewicht bestimmt werden; dieses beträgt, aus dem Mittel von drei Barytbestimmungen berechnet 2513,0. Ein ganz ähnliches Atomgewicht hat die Cocinsäure, (2562,5), die sich aber, ebenso wie die ihr zu-

nächst stehenden fetten Säuren, dadurch hinreichend unterscheidet, dass sie bei gewöhnlicher Temperatur fest ist. Es lässt sich demnach vermuthen, dass die Damolsäure in demselben Verhältniss zur Cocinsäure steht, wie die Damalursäure zur Oenanthsäure.

Bei einer Vergleichung des Pferdeharns mit Kuhharn stellte sich keine wesentliche Verschiedenheit heraus, auch waren in dem Harne beider Herbivoren die flüchtigen Säuren in nahe gleicher Quantität vorhanden. Dass sie aber im Menschenharn in weit geringerer Menge vorkommen, ist schon angeführt worden.

Es blieb noch nachzuweisen übrig, ob die erwähnten Körper präformirt im Harn enthalten sind, oder ob sie erst durch Einwirkung der zur Abscheidung angewandten Reagentien gebildet wurden. 2500 Grm. Kuhharn wurden deshalb bei ganz gelinder Wärme auf $\frac{1}{8}$ eingedampft, nach dem Erkalten mit verdünnter Schwefelsäure vermischt und die ausgeschiedene Hippursäure nach zwölfstündigem Stehen abfiltrirt.

Die tief braune Mutterlauge wurde mit Aether geschüttelt, die rothe ätherische Lösung abgehoben und der Aether verdunstet. Der Rückstand wurde darauf mit kohlensaurem Natron behandelt, und die nicht gebundenen Säuren mit Aether ausgezogen. Nach Entfernung des Lösungsmittels blieb eine rothbraune, schwerflüssige Masse zurück, die, mit ganz wenig Wasser der Destillation unterworfen, schwere ölförmige Tropfen lieferte. Diese gaben mit Eisenchlorid die Reaction der Phenylsäure, dagegen war der Geruch derselben nicht deutlich wahrzunehmen; er kam aber zum Vorschein, als die Säuren an Kali gebunden, das indifferente Oel durch Destillation entfernt und der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt wurde.

Die Natronsalze wurden ebenfalls mit Schwefelsäure zerlegt, und die Säuren mit Aether ausgezogen. Die Lösung hinterliess nach dem Verdunsten einen dunkelbraunen Rückstand, durch dessen Destillation mit Wasser ölförmige Tropfen erhalten wurden, die den Geruch der drei beschriebenen Säuren hatten, dem sich aber der bekannte widerliche Geruch des Kuhharns zugesellte.

Durch einfache Destillation des Harns wurde endlich ein unangenehm riechendes, ammoniakalisches Product erhalten, in

welchem sich weder Phenylsäure noch Damalursäure nachweisen liess.

Hieraus scheint unzweideutig hervorzugehen, dass die abgehandelten Säuren fertig gebildet, und zwar an ein Alkali gebunden im Harn enthalten sind.

Wirft man endlich noch einen Blick auf den Ursprung dieser Säuren, so kann kaum daran gezweifelt werden, dass die Damalursäure und Damolsäure als Umsetzungsproducte thierischer Substanzen zu betrachten sind, da ähnliche flüchtige Säuren auch im Schweiss, in den Fettarten und unter den Oxydationsproducten des Albumins, Fibrins, Caseins und des Leims aufgefunden worden sind.

Am unerwartetsten ist das Vorkommen der Phenylsäure und der ihr so ähnlichen Taurylsäure im lebenden Körper, zumal die erstere nach Versuchen von Wöhler und Frerichs entschieden giftig wirkt. Der Verfasser zweifelte anfangs selbst an der Präexistenz dieser Säure, der obige Versuch lässt hierüber aber keinen Zweifel, und es bleibt deshalb nur noch übrig, einige Andeutungen über ihre mögliche Abstammung zu geben.

Die Phenylsäure bildet sich bekanntlich leicht aus einigen Gliedern der Salicylgruppe, die ziemlich weit im Pflanzenreiche verbreitet zu sein scheinen. Man kann also annehmen, dass diese Stammverbindungen dem Körper durch die Nahrung zugeführt werden, und dass die, durch Zersetzung derselben entstandene Phenylsäure sogleich durch die Nieren ausgeschieden, und dadurch ihr schädlicher Einfluss beseitigt wird. Auch die Beobachtung von Lehmann, dass nach dem Genuss von Salicin aus dem Harn mit Aether ein Extract erhalten wird, aus welchem Wasser einen Körper aufnimmt, der durch Eisenoxydsalze gebläut wird, scheint hierfür zu sprechen, da die normale Menge der Phenylsäure im Menschenharn nicht so bedeutend ist, dass sie sich auf so einfache Weise in einer kleinen Quantität von Harn nachweisen liesse.

Ganz besonders wird aber die aufgestellte Ansicht dadurch unterstützt, dass Wöhler im Castoreum Phenylsäure und zugleich Salicin aufgefunden hat, welches offenbar aus der Nahrung der Biber, die vorzugsweise aus Pappel- und Weidenrinde, also aus sehr salicinreichen Substanzen besteht, abstammt.

Man darf hieraus auch schliessen, dass der Harn der Biber

sehr reich an Phenylsäure sein muss, und da nach der Untersuchung von E. H. Weber die Castorbeutel nichts Anderes sind, als sackförmige gefaltete Erweiterungen des Praeputium penis und clitoridis der Biber, deren Construction das Eindringen des Harns zulässt, so kann nicht daran gezweifelt werden, dass sowohl die Phenylsäure als auch das Salicin und die Benzoesäure, welche im Castoreum vorkommen, nicht in den Beuteln gebildet, sondern durch den Harn in dieselben eingeführt werden.

Das Castoreum wäre demnach nichts Anderes, als die mit Harnbestandtheilen gemengte Hautsalbe des Präputiums der Biber, und die therapeutische Wirkung desselben möchte wohl schwerlich einem anderen Körper als der Phenylsäure darin zugeschrieben werden können.

So wohl begründet nun auch die Ansicht, dass die Phenylsäure von Körpern aus der Salicylgruppe abstamme, so scheint doch die Annahme, dass sie allein aus diesen hervorgehe, nicht statthaft zu sein. Schlieper hat diese Säure, jedoch nur spurweise, unter den Oxydationsproducten des Leims aufgefunden, und da die Verwandlung, welche organische Stoffe im Organismus erleiden, gewöhnlich der Zersetzung durch oxydirende Materien ganz ähnlich ist, wofür die Verwandlung des Bittermandelöls und der Harnsäure Beispiele liefern, so ist es möglich, dass die Phenylsäure auch ganz unabhängig von äusseren Einflüssen aus Bestandtheilen des Körpers, wohin zunächst die leimgebenden Gebilde zu rechnen wären, entstehen kann.

Was endlich noch die Bildung der Taurylsäure anbetrifft, so würde dafür dasselbe gelten, was sich für die Bildung der Phenylsäure als richtig herausstellt. Nicht unwahrscheinlich ist es, dass sie von einem Körper aus der Benzoylgruppe, nämlich von der Mandelsäure abstammt. Diese ist mit der Anissäure isomer, und es könnte aus der Mandelsäure auf gleiche Weise die Taurylsäure entstehen, wie aus der Anissäure das mit der Taurylsäure isomere Anisol.

IV.

Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Rautenöl und über einige dadurch entstehende Verbindungen.

Von

Dr. Rudolf Wagner.

Das ätherische Oel der Raute (*Ruta graveolens*) ist nach den Untersuchungen von Gerhardt*) und Cahours**) ein Gemisch einer sehr geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs mit einem sauerstoffhaltigen Oele $C_{20}H_{20}O_2$, das von dem ersteren Chemiker als das Aldehyd der Caprinsäure betrachtet wurde. Durch Oxydation desselben bildet sich eine Säure $C_{20}H_{20}O_4$, die von Cahours mit dem Namen *Rutinsäure* bezeichnet worden ist. Gerhardt zeigte durch die Analyse des Barytsalzes und durch mehrere Eigenschaften der Rutinsäure, dass dieselbe identisch mit der Caprinsäure sei. Die Bildung des Rautenöls aus dem Leberthran***), in welchem mit ziemlicher Bestimmtheit Caprinsäure nachgewiesen worden ist, dient ebenfalls zur Bestätigung der innigen Beziehungen, welche zwischen Rautenöl und Caprinsäure stattfinden. Dass das Rautenöl in der That ein Aldehyd ist, geht aus seinem Verhalten zu einer ammoniakalischen Silberoxydlösung deutlich hervor, aber auch sein Verhalten zu Ammoniak zeigt uns, dass das Rautenöl auch in dieser Beziehung dem Essigsäurealdehyd gleicht.

Wenn man Rautenöl in Alkohol löst und durch diese Lösung Ammoniakgas leitet, so erhält man bei niedriger Temperatur eine weisse krystallinische Masse, welche von dem von Cahours erhaltenen festen Rautenöl verschieden ist, da sie ungefähr bei 0^0 unter Schmelzen in Rautenöl und Ammoniak zerfällt. Dieser Körper ist jedenfalls dem Aldehyd-Ammoniak entsprechend und eine Verbindung von *Caprinaldehyd* (Rautenöl) mit *Ammoniak*, $C_{20}H_{19}O, NH_4O$.

---

*) Dies. Journ. XLV. p. 327.

**) *Thèse de chimie, presentée à la faculté des sciences de Paris, 1845.*

***) Dies. Journ. XLVI. p. 155.

Ein Theil dieser Substanz wurde in Alkohol gelöst und durch diese Lösung ein Strom schwefligsaures Gas geleitet. Als diese Flüssigkeit einige Tage lang einer strengen Winterkälte ausgesetzt gewesen war, hatten sich aus derselben weisse glänzende Blättchen ausgeschieden, die nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit und Abpressen zwischen Fliesspapier als eine voluminöse, der Mangarinsäure ähnliche Masse erschienen. Diese Krystalle lösen sich nicht in Wasser, leicht in siedendem Alkohol; mit Kali gekocht, entwickelt sich aus ihnen Ammoniak und Rautenöl, mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt geben sie schweflige Säure unter Abscheidung von Rautenöl. Beim gelinden Erhitzen zersetzen sich diese Krystalle, ohne vorher zu schmelzen.

I. 0,036 Grm. der lufttrocknen Substanz, welche durch Pressen zwischen Fliesspapier möglichst von der Mutterlauge befreit worden war, in Alkohol gelöst und mit Barytwasser und Chlorgas behandelt, gaben 0,036 Grm. schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,005 Grm. oder 13,83 pC. Schwefel.

II. 0,133 Grm. desselben Körpers in Alkohol gelöst und mit Platinchlorid gefällt, gaben 0,106 Grm. $NH_4Cl + PtCl_2$, entsprechend 0,006 Grm. oder 5,00 p.C. Stickstoff.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung vorzunehmen, erlaubte der Mangel an Material nicht.

Die empirische Formel: $C_{20}H_{23}NO_6S_2$ erfordert:

			Versuch:
20C =	120	50,63	"
23H =	23	9,70	"
N =	14	5,00	5,00
6O =	48	20,25	"
2S =	32	14,33	13,83
	237	100,00	

Diese Verbindung muss betrachtet werden als ein Doppelsalz, bestehend aus schwefligsaurem Ammoniak und schwefligsaurem Caprinyloxyd. Ihre rationelle Formel ist mithin:

$$NH_4O, SO_2 + C_{20}H_{19}O, SO_2$$

Nach dieser Formel ist der neue Körper *zweifach schwefligsaures Caprinaldehyd-Ammoniak* und homolog:

1) mit dem Taurin und dem damit isomeren zweifach schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak Redtenbacher's =

$$NH_4O, SO_2 + C_4H_3O, SO_2{}^{*})$$

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXV. p. 38.

2) mit dem zweifach schwefligsauren Oenanthylaldehyd-Ammoniak Tilley's

$$= NH_4O,\ SO_2 + C_{14}H_{13}O,\ SO_2\text{*)}$$

Das zweifach schwefligsaure Caprinaldehyd-Ammoniak ist demnach das zehnte Glied derjenigen Reihe homologer Verbindungen, von welcher das Taurin und der mit ihm isomere Körper Redtenbacher's das zweite, die Verbindung Tilley's das siebente ausmacht.**)

Ich versuchte ferner das *Thialdin* der Caprinylreihe darzustellen und leitete zu diesem Zwecke Schwefelwasserstoffgas durch eine weingeistige Lösung von Rautenöl-Ammoniak. Nach einigen Tagen hatten sich auch aus dieser Flüssigkeit weisse glänzende Krystalle abgeschieden, die aber schon bei dem Versuche, sie durch Umkrystallisiren zu reinigen, zersetzt wurden. Beim Kochen mit Kali scheidet sich aus diesen Krystallen unter Ammoniakentwickelung Rautenöl ab. Als nach fortgesetztem Sieden bis zur Verflüchtigung des ätherischen Oeles die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt wurde, entwickelte sich Schwefelwasserstoffgas. Rautenöl, Ammoniak und Schwefelwasserstoff waren demnach die Bestandtheile dieser Verbindung.

Ist es gestattet, aus dem Ergebnisse der qualitativen Untersuchung der Analogie nach eine Formel für den Körper zu folgern, so möchte die Formel

$$C_{60}H_{61}NS_4$$

die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben. Ihr zufolge wäre dieser Körper dem Thialdin der Acetylreihe analog zusammengesetzt und man könnte ihn *Thiocaprinaldin* nennen. Er würde

---

*) Dies. Journ. XLV. p. 306.

**) Diese Reihe ist folgende:

$C_2H_5NO_6S_2$ =		$NH_4O, SO_2 + C_2H\ O, SO_2$	
$C_4H_7NO_6S_2$ =	Taurin =	$NH_4O, SO_2 + C_4H_3O, SO_2$	= Redtenbacher's Verbindung.
$C_6H_9NO_6S_2$ =		$NH_4O, SO_2 + C_6H_5O, SO_2$	
$C_8H_{11}NO_6S_2$ =		$NH_4O, SO_2 + C_8H_7O, SO_2$	
$C_{10}H_{13}NO_6S_2$ =		$NH_4O, SO_2 + C_{10}H_9O, SO_2$	
$C_{12}H_{15}NO_6S_2$ =		$NH_4O, SO_2 + C_{12}H_{11}O, SO_2$	
$C_{14}H_{17}NO_6S_2$ =		$NH_4O, SO_2 + C_{14}H_{13}O, SO_2$	= Tilley's Verbindung.
$C_{16}H_{19}NO_6S_2$ =		$NH_4O, SO_2 + C_{16}H_{15}O, SO_2$	
$C_{18}H_{21}NO_6S_2$ =		$NH_4O, SO_2 + C_{18}H_{17}O, SO_2$	
$C_{20}H_{23}NO_6S_2$ =		$NH_4O, SO_2 + C_{20}H\ O, SO_2$	= die neue Verbindung.

aus dem Rautenöl-Ammoniak auf gleiche Weise wie das Thialdiu aus dem Aldehyd-Ammoniak entstehen:

$$3C_{20}H_{19}O, NH_4O + 6SH = C_{60}H_{61}NS_4 + 2NH_4S + 6HO.$$

Versuche, aus dem Rautenöl-Ammoniak vermittelst Schwefelkohlenstoff eine dem *Carbothialdin* Redtenbacher's entsprechende Verbindung darzustellen, blieben ohne Erfolg.

Schlüsslich will ich eine Reaction des Rautenöls erwähnen, welche auf die Existenz einer mit der acetyligen Säure homologen Sauerstoffverbindung deutet, die zwischen dem Oxyd des Caprinyls $C_{20}H_{19}O$ und der Caprinsäure $C_{20}H_{19}O_3$ liegt. Wenn man Rautenöl mit ammoniakhaltiger salpetersaurer Silberoxyd lösung in der Siedehitze behandelt, so bildet sich der bekannte Metallspiegel; fährt man fort zu erhitzen, bis kein Silber mehr reducirt wird, bis also alles Rautenöl oxydirt worden ist, so sollte man in der Lösung ausser salpetersaurem Ammoniak und überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd nur caprinsaures Silberoxyd erwarten. Erhitzt man aber die von dem Metallspiegel getrennte Lösung mit überschüssigem Kali und zieht den entstehenden Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure aus, so bleibt etwas pulverförmiges metallisches Silber zurück. Demnach könnte wohl in der Lösung das Silbersalz der *caprinyligen Säure* $C_{20}H_{19}O_2$, ausser caprinsaurem Silberoxyde enthalten sein. Wenn man die von dem schwarzen Niederschlage abfiltrirte alkalische Lösung zur Trockniss verdampft, und den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, so erhält man den Caprinsäuregeruch. Der Vorgang der Bildung der caprinyligen Säure und der darauf folgenden Bildung der Caprinsäure lässt sich durch folgende zwei Gleichungen veranschaulichen:

1) $C_{20}H_{19}O, HO + 2AgO = C_{20}H_{19}O_2, AgO + Ag + HO.$

2) $C_{20}H_{19}O_2, AgO + KO = C_{20}H_{19}O_3, KO + AgO.$

Versuche, um aus dem Rautenöl-Ammoniak die dem *Alanin* Strecker's*) entsprechende Verbindung $C_{22}H_{23}NO_4$ und die mit

*) Dies. Journ. L. p. 57.

der *Milchsäure**) homologe Säure $C_{22}H_{22}O_6$ ($C_{20}H_{19}O$, $HO + C_2HO_3$, HO) darzustellen, werden sicher die schönsten Resultate geben, wenn man über grössere Mengen von Rautenöl verfügen kann, was bei mir leider nicht der Fall ist.

V.

Ueber die Säure des Equisetum fluviatile und über einige aconitsaure Salze.

Von

S. Baup.

(*Ann. de Chim. et de Phys. XXX, 312.*)

Im Auszuge.

Es wurden schon in Band LI, 254 einige Thatsachen der Arbeit Baup's, aus den *Compt. rend. XXXI, 387* entnommen mitgetheilt. Im Folgenden geben wir nun einen gedrängten Auszug der grösseren Abhandlung, welcher sich auf die Eigenschaften der reinen Säure und ihre Salze bezieht.

Die aus dem durch Fällen mit essigsaurem Bleioxyd aus dem Equisetum fluviatile, so wie die aus dem Aconitum Napellus dargestellte Säure ist mit der Citridinsäure identisch. Baup bezeichnet alle diese Säuren mit dem Namen *Aconitsäure;* sie ist weiss, löslich in Aether und Alkohol; aus der weingeistigen Lösung scheidet sie sich beim Erkalten in weissen warzenähnlichen Krusten ab. Bei langsamern Krystallisiren nimmt man kleine durchscheinende viereckige Schuppen wahr. In gelinder und allmählich gesteigerter Wärme schmilzt sie unter Braunwerden, stösst saure Dämpfe aus und hinterlässt eine voluminöse Kohle. Sie ist also nicht flüchtig. Eine Lösung dieser Säure wird durch salpetersaures Quecksilberoxydul und essigsaures Bleioxyd, nicht aber durch salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Bleioxyd gefällt; erst wenn die Säure ganz oder zum Theil neutralisirt worden ist, entsteht durch die beiden letztgenannten Reagentien ein reichlicher weisser Niederschlag. Eisen-

*) Vergl. Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXV, p. 27.

oxydsalze ertheilen der freien Säure eine röthliche Färbung, in den Lösungen der neutralen und sauren Salze bewirken sie einen rothen gallertartigen flockigen Niederschlag.

Die Identität der Aconitsäure mit der Maleïnsäure kann nicht angenommen werden, denn obgleich beide Säuren isomer sind, unterscheiden sie sich doch durch ihre Eigenschaften, so ist z. B. die Maleïnsäure flüchtig, die Aconitsäure aber nicht. Ihre Löslichkeit und ihre Krystallform sind ebenfalls verschieden, die Maleïnsäure giebt ferner mit Kali ein zweifach, ja selbst ein vierfach saures Salz, während die Aconitsäure das letztere nicht giebt.

Aconitsaure Salze.

Das neutrale aconitsaure Kali ist nach Buchner eine gummiartige, sehr hygroskopische Masse.

Zweifach aconitsaures Kali; dieses Salz kann nur aus einer neutralen Lösung krystallisiren; man erhält es am einfachsten, wenn man zu Aconitsäure, die mit Kali neutralisirt worden ist, ungefähr die Hälfte vom Gewicht der angewendeten Säure, freie Säure hinzusetzt. Nach jeder Krystallisation setzt man vor dem Abdampfen etwas freie Säure hinzu, damit das Verhältniss der Säure zum Alkali ungefähr dasselbe bleibe. Dieses Salz krystallisirt in viereckigen Schuppen oder Prismen, die durchscheinend, unveränderlich an der Luft sind, und sich im Wasser noch leichter als das noch mehr saure Salz lösen.

Die Analyse gab folgende Zusammensetzung:

1	Aeq.	Kali	47,2	28,92
2	„	Säure	98,0	60,05
2	„	Wasser	18,0	11,03
			163,2	100,00.

Dreifach aconitsaures Kali. Die Aconitsäure ist das erste Beispiel einer organischen Säure, die sich mit einer Base in dem Verhältniss der Aequivalente wie 3:1 verbindet. Das dreifach aconitsaure Kali fällt zu Boden, wenn man eine Lösung des zweifach aconitsauren Kalis in kaltes Wasser giesst; einfacher aber stellt man es dar, wenn man zu einem Theile mit Kali neutralisirter Säure zwei Theile freier Säure setzt. Es krystallisirt gewöhnlich in kleinen dreieckigen Schuppen; häufig aber setzt es sich auch als weisser Krystallbrei ab. Die anfänglich durchscheinenden Krystalle dieses Salzes werden nach

längerer oder kürzerer Zeit undurchsichtig, ohne dass in dem Gewicht des undurchsichtig gewordenen Salzes eine Gewichtsveränderung wahrzunehmen gewesen wäre. Bei 100° verliert es Wasser, bei höherer Temperatur wird es gelb und zersetzt sich endlich. Es löst sich bei 15° in 11 Theilen Wasser. Die Analyse führt zu folgenden Zahlen:

1 Aeq.	Kali	47,2	22,24
3 „	Säure	147,0	69,28
2 „	Wasser	18,0	8,48
		212,2	100,00

Das *neutrale aconitsaure Natron* erscheint als hygroscopische Masse ohne Spur von Krystallisation; es lässt sich an der Luft nicht trocknen und ist in Alkohol unlöslich.

Das *zweifach aconitsaure Natron*, nach der gewöhnlichen Darstellungsweise der zweifach sauren Salze dargestellt, setzt sich aus einer sehr concentrirten Lösung als krystallinisches Pulver ab; aus einer weingeistigen Lösung durch Wasser gefällt, erscheint es in glimmerartigen Blättchen; es enthält stets fünf Aequivalente Wasser. An trockner Luft efflorescirt es etwas und verliert ungefähr die Hälfte seines Krystallwassers. Bei 100° verliert es 4 Aeq. Wasser; das fünfte kann es nur bei völliger Zersetzung abgeben. Wegen des leichten Efflorescirens liess sich eine genaue Analyse dieses Salzes nicht ausführen. Jedoch stimmen die bei der Analyse erhaltenen Zahlen mit folgender Zusammensetzung:

1 Aeq.	Natron	31,2	17,91
2 „	Säure	98,0	56,26
5 „	Wasser	45,0	25,83
		174,2	100,00

Das verwitterte Salz zeigte sich nach der Formel: 1 Aeq. Natron, 2 Aeq. Säure und 2$\frac{4}{9}$ Aeq. Wasser zusammengesetzt.

Das *neutrale aconitsaure Ammoniak* ist nicht krystallisirbar. *Das zweifach saure Salz* wird auf dieselbe Weise wie das entsprechende Kalisalz erhalten. Durch Verdampfen der Lösung bei sehr geringer Wärme setzt es sich aus derselben nach einiger Zeit in krystallinischen Rinden ab. Es ist in Wasser löslicher als das dreifach saure Salz; beim Lösen in Wasser zersetzt es sich, es scheidet sich triaconitsaures Ammoniak ab, während neutrales und zweifach saures Salz gelöst bleiben. Die Analyse führt zu folgenden Resultaten:

1 Aeq.	Ammoniak	17,0	12,782
2 „	Säure	98,0	73,684
2 „	Wasser	18,0	13,534
		133,0	100,000

Das *dreifach aconitsaure Ammoniak* wird wie das Kalisalz dargestellt; es scheidet sich aus der Lösung in hemisphärischen Krystallbüscheln ab. Bei sehr langsamer Krystallisation erhält man dreieckige, durchscheinende Schuppen. Es löst sich in 6½ Th. Wasser bei 15°, in grösserer Menge in warmem Wasser. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist folgende:

1 Aeq.	Ammoniak	17,0	8,901
3 „	Säure	147,0	76,963
3 „	Wasser	27,0	14,163
		191,0	100,000

Der *aconitsaure Kalk* findet sich in grosser Menge in dem Aconitextract. Man erhält diese Verbindung künstlich und krystallisirt, indem man aconitsaures Natron mit Chlorcalcium vermischt. Wenn man eine Lösung von aconitsaurem Kalk abdampft, so erhält man eine gallertartige Masse, die nach dem völligen Trocknen dem arabischen Gummi gleicht; hat man aber vor dem Abdampfen in die Lösung einige Stückchen krystallisirtes Salz gebracht, so scheidet es sich bei fortgesetztem Abdampfen in sehr feinen Krystallen ab. Es löst sich in 98—99 Th. Wasser. Die Analyse gab

1 Aeq.	Kalk	28,0	29 474
1 „	Säure	49,0	51,579
2 „	Wasser	18,0	18,947
		95,0	100,00

Das *aconitsaure Manganoxydul* wird direct aus Aconitsäure und kohlensaurem Manganoxydul dargestellt; es krystallisirt anfänglich schwierig, nach wiederholtem Umkrystallisiren bildet aber das Salz kleine octaedrische, durchscheinende, rosenrothe Krystalle, die an der Luft unveränderlich sind und sich in kaltem Wasser schwierig lösen. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist folgende:

1 Aeq.	Manganoxydul	36,0	29,75
1 „	Säure	49,0	40,50
4 „	Wasser	36,0	29,75
		121,0	100,00

Bei der Analyse des aconitsauren Silber- und Bleioxydes fand Baup dieselbe Zusammensetzung, die Buchner in seiner

Abhandlung*) angegeben hat. Die Formeln der von Baup untersuchten Salze sind in folgender Tabelle enthalten:

Kalksalz	$CaO, C_4HO_3, 2HO$
Manganoxydulsalz	$MnO, C_4HO_3, 4HO$
Kalibiaconitat	$KO, 2C_4HO_3, 2HO$
Kalitriaconitat	$KO, 3C_4HO_3, 2HO$
Natronbiaconitat	$NaO, 2C_4HO_3, 5HO$
Ammoniakbiaconitat	$NH_3, 2C_4HO_3, 2HO$
Ammoniaktriaconitat	$NH_3, 3C_4HO_3, 3HO$.

VI.

Ueber einige neue Verbindungen, entstanden durch die Einwirkung des schwefligsauren Ammoniaks auf das Nitronaphtalin.

Von

R. Piria.

(*Compt. rend. XXXI. p. 488.*)

Der Verfasser fand, dass das schwefligsaure Ammoniak energisch auf die organischen Substanzen des Typus

$$M—nH+n(NO_4)$$

einwirkt, und dass durch diese Einwirkung neue Producte entstehen. Die Nitrobenzoesäure, Picrinsäure, Nitroanissäure, Nitrosalicylsäure sind Körper dieses Typus.

Wenn man eine weingeistige Lösung von Nitronaphtalin $C_{20}H_7(NO_4)$ und eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Ammoniak zusammen erhitzt, so erhält man zwei isomere Säuren mit Ammoniak verbunden.

Der Verfasser giebt diesen Säuren die Namen *Naphtionsäure* und *Thionaphtinsäure*. Die Formeln dieser beiden Säuren, so wie dieselben in den wasserfreien Salzen enthalten sind, ist:

$$C_{20}H_8NS_2O_5.$$

---

*) Buchner's Repertorium LXIII. 145.

Die krystallisirte Naphtionsäure wird durch die Formel

$$C_{20}H_8NS_2O_5, HO + Aq$$

ausgedrückt.

Sie ist weiss, fast unlöslich in kaltem Wasser und Alkohol, leichter löslich in siedendem Wasser, aus dem sie sich beim Erkalten in Gestalt spiessiger Krystalle von seidenartigem Glanz ausscheidet. Diese Säure ist stark genug, um die Essigsäure aus ihren Verbindungen abzuscheiden; sie ist sehr wenig veränderlich und wird durch stark oxydirende Mittel kaum angegriffen. So wird dieselbe durch siedende Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure bei einer Temperatur von 200° nicht angegriffen; durch siedende Salpetersäure wird sie in eine braune harzähnliche Substanz umgewandelt.

Die naphtionsauren Salze sind alle leicht löslich und krystallisiren leicht. Der Verfasser führt die Analysen der naphtionsauren Salze des Kalis, des Natrons und des Kalkes an und bestimmt die Krystallformen der beiden letzteren Salze.

Thionaphtamsäure. Diese Säure lässt sich nicht im freien Zustande darstellen, wohl aber bildet sie bestimmte Salze, die analysirt worden sind. Die Formeln einiger der analysirten Salze sind:

$C_{20}H_8NS_2O_5, KO$, thionaphtamsaurer Kali,

$C_{20}H_8NS_2O_5, BaO, 3HO$, thionaphtamsaurer Baryt.

Das thionaphtamsaure Kali, Natron und Ammoniak sind löslich und krystallisiren. Die anderen Salze werden durch doppelte Zersetzung dargestellt. Wenn man es versucht, die Thionaphtamsäure zu isoliren, so zerfällt sie in Schwefelsäure und in *Naphtalidin* (Zinins Naphtalidam $C_{20}H_9N$). Durch Destillation eines thionaphtamsauren Salzes kann man daher das Naphtalidin leicht und in grosser Menge darstellen.

Der Verfasser giebt eine Eigenschaft des Naphtalidins an, die bis jetzt noch nicht angegeben worden ist; es ist dies seine Umwandlung unter dem Einflusse von Eisenchlorid und oxydirenden Körpern in *Naphtamein*, eine neue, prächtig blaue Substanz, die hinsichtlich einiger Eigenschaften an das Orcin erinnert.

Der Verfasser glaubt, dass das Nitronaphtalin sich unter dem Einflusse von schwefligsaurem Ammoniak, sich eben so wie durch Ammoniumsulfhydrat in *Naphtalidin* umwandelt; es findet

aber hierbei der Unterschied statt, dass das Naphtalidin im Augenblicke des Entstehens sich mit den Elementen der Schwefelsäure zu zwei isomeren Säuren von der Formel

$$C_{20}H_9NS_2O_6 = HO + C_{20}H_8NS_2O_5$$

vereinigt.

Von diesem Standpunkte aus betrachtet, zeigen die Naphtion- und Thionaphtinsäure die grösste Analogie mit den Säuren, die durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf mehrere organische Substanzen entstehen.

Die beiden Säuren zeigen dieselbe Isomerie, wie die Schwefelweinsäure und die Isäthionsäure mit dem Unterschied jedoch, dass sie zugleich unter denselben Umständen und in fast gleicher Quantität entstehen.

Alle Versuche, die eine dieser Säuren in die andere umzuwandeln, blieben fruchtlos.

VII.

Ueber die Verbindungen der Schwefelsäure und Salpetersäure mit dem Benzin und Naphtalin.

Von

August Laurent.

(*Compt. rend. XXXI. p. 537.*)

Durch die vorstehende Abhandlung von Piria bin ich veranlasst worden, die über denselben Gegenstand auf andere Weise angestellten Versuche zu veröffentlichen.

Ich betrachte das Nitrobenzid, das Anilin, das Nitronaphtalin und das Naphtalidam als Derivate des Benzins und des Naphtalins; die ersteren Körper müssen demnach mit den beiden letzteren mehr oder weniger Analogie haben. Es ist bekannt, dass, wenn man die meisten von ihnen mit Schwefelsäure behandelt, man die Sulfobenzinsäure, Sulfanilsäure, Sulfonaphtalinsäure und Sulfonitronaphtalinsäure erhält.

Dieselben Säuren lassen sich auch auf andere Weise darstellen. So erhält man die Sulfonitronaphtalinsäure

$$C_{20}\begin{Bmatrix}H_7\\NO_4\end{Bmatrix}, 2SO_3,$$

wenn man Sulfonaphtalinsäure mit Salpetersäure behandelt.

Bringt man Sulfonitronaphtalinsäure mit Schwefelammonium zusammen, so erhält man die Sulfonaphtalidamsäure

$$C_{20}\begin{Bmatrix}H_7\\NH_2\end{Bmatrix}, 2SO_3.$$

Letztere kann ferner mittelst Carbamid-Naphtalidam dargestellt werden, indem man diesen Körper mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt; es entwickelt sich Kohlensäure und aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit setzt sich Sulfonaphtalidamsäure ab:

$$4SO_3, HO + C_{42}H_{16}NO_2 = 2S_2O_6, C_{20}H_9N + 2CO_2, HO.$$

Verlängert man die Einwirkung der Salpetersäure auf die Sulfonaphtalinsäure, so erhält man die *Binitrosulfonaphtalinsäure,* deren Ammoniaksalz in schönen gelben Nadeln krystallisirt und folgende Zusammensetzung hat:

$$S_2O_6, C_{20}H_6NO_4 + NH_3.$$

Wird dieses Salz mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, so bildet sich unter Abscheidung von Schwefel eine neue Nitrosäure, die *Nitrosulfonaphtalidamsäure* $S_2O_6, C_{20}H_6NO_4(NH_2)$ zu sein scheint.

Obgleich das Nitronaphtalidam nicht bekannt ist, so bin ich doch der Meinung, dass diese Base entstehen muss, wenn man Binitro-Naphtalin mit Schwefelwasserstoff behandelt, denn als ich auf diese Weise verfuhr, erhielt ich eine carminrothe Base, die in der Wärme schmolz.

Es ist bekannt, dass man durch Behandlung des Benzins mit Salpetersäure, Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure, Sulfanilsäure erhält. Dieselbe lässt sich aber auch noch auf folgende Weise darstellen.

Wenn man Sulfobenzinsäure mit Salpetersäure kochen lässt, so erhält man eine neue Säure, deren Ammoniaksalz folgende Formel hat:

$$S_2O_6, C_{12}H_5NO_4 + NH_3.$$

Dieses Salz ist demnach sulfonitrobenzinsaures Ammoniak

Zersetzt man das letztere durch Schwefelwasserstoffgas, so bildet sich sulfanilsaures Ammoniak.

Giesst man etwas Salpetersäure auf nitrophtalsaures Ammoniak, so setzt sich ein saures Salz von folgender Formel ab:

$$C_{16}H_5(NO_4)O_8 + NH_3 + 2Aq.$$

Erhitzt man dieses Salz bis zum Schmelzen, so verliert es Wasser und verwandelt sich in Nitrophtalimid:

$$C_{16}H_4(NO_4)NO_4.$$

VIII.

Ueber die Assimilation des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen, und über den Einfluss des Ammoniaks auf die Vegetation.

Von

Ville.

(*Compt. rend. XXXI, 578.*)

Schon seit mehreren Jahren beschäftige ich mich mit Vegetationsversuchen, deren Resultate ich hiermit der Oeffentlichkeit übergebe.

Theodor von Saussure machte vor langer Zeit die Beobachtung, dass eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde sich durch langes Aussetzen an die Luft in Ammoniakalaun umwandelt.

Diese Beobachtung, die soviel mir bekannt ist im Jahre 1804 gemacht worden ist, setzt die Gegenwart des Ammoniaks in der atmosphärischen Luft ausser allen Zweifel.

Seitdem haben sich mehrere Chemiker mit der Bestimmung des Ammoniaks in der Luft vermittelst der genauesten Methoden beschäftigt. Die Wichtigkeit, welche die Physiologen den Ammoniakverbindungen bei der Entwickelung der Pflanzen zuschreiben, erklärt, warum so viele Chemiker sich mit der Bestimmung des Ammoniaks in der Luft beschäftigten.

Heutzutage betrachtet man das Ammoniak als die Quelle, aus welcher die Pflanzen den Stickstoff schöpfen, mag nun die-

ses Ammoniak aus dem Boden oder dem darauf gebrachten Dünger, oder im Gegentheile aus der Atmosphäre herrühren.

Ich habe durch eine lange Reihe von Analysen, die ich mit weit grösseren Mengen Luft ausführte als alle meine Vorgänger, die Gewissheit erlangt, dass die in der Luft enthaltene Menge Ammoniak kaum zu bestimmen ist, wenn man alle zufälligen Aushauchungen vermeidet, durch welche Ammoniak in die Analyse gebracht werden könnte; ich wurde deshalb veranlasst an der Richtigkeit der Rolle zu zweifeln, welche man gewöhnlich dem Ammoniak bei den Vegetationserscheinungen zuschreibt.

Um alle in mir entstandenen Zweifel zu beseitigen, säete ich eine gewisse Anzahl Körner in ein Gemenge, das aus gleichen Theilen weissem Sand und gepulverten Ziegeln bestand; beide Bestandtheile waren vorher mehrere Tage lang in einem Porcellanofen geglüht worden, um alle möglicherweise darin vorhandenen organischen Substanzen zu zerstören.

Dieses Gemenge wurde in eine Anzahl Töpfe vertheilt und mit 5 p. C. einer Asche versetzt, die von der Verbrennung derselben Pflanzen herrührte, die in dem Gemenge wachsen sollten. Die Töpfe wurden unter eine hermetisch verschlossene Glocke gebracht. Tagtäglich wurde die Luft im Innern der Glocke vermittelst eines Aspirators von bedeutender Capacität (631 Litern) erneuert. Da aber diese obgleich beträchtliche Quantität Luft keine zur Vegetation hinlängliche Menge Kohlensäure enthielt, so wurde dieselbe mit 5—7 p. C. Kohlensäuregas, das sich Blase auf Blase während der ganzen Zeit, während welcher die Lufterneuerung vor sich ging, gemengt.

Nach dem Austreten aus der Glocke ging die Luft durch einen Apparat, in welchem alles möglicherweise darin enthaltene Ammoniak absorbirt wurde.

Auf diese Weise wurden zwei Versuche zu gleicher Zeit ausgeführt.

Bei dem ersten Versuche wurde das Ammoniak einer gewissen Menge reiner Luft bestimmt, bei dem andern das Ammoniak einer fast gleichen Luftmenge, nachdem diese Luft zur Ernährung der Pflanzen im Innern der Glocke gedient hatte.

Durch Vergleichung der Resultate beider Analysen sieht man sogleich, ob das Ammoniak der Luft bei der Entwickelung der Pflanzen betheiligt war oder nicht.

Andererseits kennt man durch eine vorher angestellte Analyse einer gewissen Menge von Körnern der Species, die man dem Versuche unterwerfen will, die Quantität des Stickstoffs, welche in die Glocke in Form von Körnern gebracht worden ist. Nach beendigtem Versuche erfährt man auf ähnliche Weise durch Analyse die Menge des Stickstoffs, die in der Ernte enthalten ist, und folglich auch diejenige Quantität, welche von den Pflanzen während des Versuchs assimilirt worden ist und endlich noch, ob dieser Stickstoff von dem Ammoniak oder von dem Stickstoff der Atmosphäre herrührt.

Ehe daher noch die Pflanzen geerntet worden sind, kann man die Frage als gelöst betrachten. Es zeigte sich in der That, dass eine gewisse Menge Stickstoff von den Pflanzen assimilirt worden ist und dass dieser Stickstoff von dem Stickstoff der Luft herrührt, denn die Pflanze entwickelte sich unter der Glocke ausgezeichnet schön, und die Luft enthielt nach dem Austreten aus der Glocke genau dieselbe Menge Ammoniak als vorher. Wäre auch von den Pflanzen alles Ammoniak der Luft assimilirt worden, so findet der vorstehende Schluss sich doch keineswegs entkräftigt, da das Ammoniak der in die Glocke gebrachten Luft, während der vier Monate, während welcher der Versuch dauerte, kaum 1—2 Centigramme betrug; und diese Menge ist augenscheinlich zu gering, um irgend einen bemerkbaren Einfluss bei der Vegetation ausüben zu können.

Durch die alleinige Betrachtung der Glocke wird man daher zu dem Schlusse geführt, dass der Stickstoff der Luft direct von den Pflanzen assimilirt worden ist und dass das atmosphärische Ammoniak bei der Vegetation keinen merklichen Antheil nimmt.

Zur Vervollständigung des Studiums dieser Erscheinungen blieb mir nur noch der Einfluss zu bestimmen übrig, welchen eine gewisse Menge Ammoniak mit der atmosphärischen Luft vermischt auf die Vegetation ausübt.

Ich richtete zu diesem Zwecke die Töpfe mit den Körnern wie bei dem vorstehenden Versuche vor und brachte dieselben unter eine ähnliche Glocke. Die Luft im Innern der Glocke wurde durch denselben Aspirator erneuert und zu der Luft 5—7 p. C. Kohlensäure gesetzt. Alle Bedingungen des Veruches waren dieselben mit dem einzigen Unterschiede, dass im *Innern der Glocke* tagtäglich etwas Ammoniak entwickelt wurde.

Sogleich in den ersten Tagen schon war der Einfluss des Ammoniaks zu bemerken. Die Blätter der Pflanze nehmen eine lebhaftere grüne Färbung an, die Stengel wurden höher, die Zweige zahlreicher und entfalteten eine grössere Anzahl von Blättern; nicht aber auf alle Pflanzen wirkte das neue Agens mit gleicher Macht ein; besonders waren es die Cerealien, bei denen der Einfluss des Ammoniaks am schärfsten hervortrat.

In einer Glocke, die reine Luft enthält, sind die Cerealien dürftig und verkümmert, der Schaft kriecht viel mehr, als dass er sich erhebt, während in einer Glocke mit ammoniakhaltiger Luft die Pflanzen kräftig und aufrecht sind, und die Schäfte Blätter zahlreich und üppig und in allen Richtungen entwickeln.

Ein zweiter Schluss, den man aus der Betrachtung des Apparats allein ziehen kann, ist also der, dass das mit der Luft gemengte Ammoniak günstig auf die Pflanzen, namentlich auf die Cerealien einwirkt.

IX.

Analyse zweier antiker Bronzen aus der gallo-romanischen Epoche.

Von

Salvétat.

(*Ann. de Chim. et de Phys. XXX. p. 361.*)

Im Auszuge.

Ich lasse den Analysen einen Auszug des Briefes des Finders dieser beiden Bronzen, des Herrn Bibliothekars Feret in Dieppe folgen, in welchem der Fundort derselben und die Völker, welchen diese wahrscheinlich angehört haben, angegeben sind. Beide Bronzestücke waren Ringe.

Der eine derselben war von Bronze, aussen schwärzlich, zerbrechlich, von einem grauen Bruche und einem äussern Durchmesser von 13,535 Millimeter; er hatte sich vollkommen conservirt. Ich fand bei der Analyse:

Zinn	23,52
Kupfer	75,55
Blei	0,47
Verlust	0,46
	100,00

mit Spuren von Silber, Nickel und Antimon ohne Spuren von Zink.

Der andere Ring war weniger zerbrechlich, im Bruche gelblich, aussen nicht so dunkel als der vorige Ring und von einem äussern Durchmesser von 22,558 Millimeter; er zeigte hie und da einige in kohlensaures Kupferoxyd umgewandelte grüne Stellen. Seine Zusammensetzung war folgende:

Zinn	15,73
Kupfer	79,93
Blei	3,50
Verlust	0,84
	100,00

mit Spuren von Silber, ohne Nickel und Zink.

Beide Ringe waren in ein und demselben Grabe aufgefunden worden. Ueber den Ursprung dieser beiden Bronzen spricht sich Herr Feret folgendermassen aus:

„Ich fand diese beiden Ringe im Jahre 1826 unter andern ähnlichen in einem gallo-romanischen Grabe, welches dem Anscheine nach aus der zweiten Hälfte des vierten Jahrhunderts stammt. Unter den Münzen, die sich in diesem Grabe fanden, war die neueste von Flav. Valentinus, welcher im Jahre 378 starb. Die neben dem Skelett gefundenen Geschirre deuten durch ihre Charactere ebenfalls auf die nämliche Zeit."

Die Abwesenheit des Zinkes in den vorstehenden Analysen ist nichts Auffallendes. Schon vor langer Zeit hat Göbel nach seinen Untersuchungen und denjenigen von Vauquelin und Klaproth bemerkt, dass die Bronzen des alten Griechenlands und seiner Colonien in Italien und Egypten wesentlich aus Blei, Kupfer und Zinn, oder nur aus Kupfer und Zinn bestehen. Analysen antiker griechischer Münzen, die unter Professor Erdmann's Leitung in dem Leipziger Laboratorium ausgeführt worden sind,*) haben Göbel's Ansicht bestätigt.

Die Analysen celtischer Waffen von Fresenius und von Knapp, die gallischen Bronzen der römischen Periode von Moëssard und die vorstehenden endlich scheinen zu zeigen, dass das von Göbel für die griechischen Legierungen Angegebene auch für die celtische, gallo-romanische und römische Periode gilt.

*) Dies. Journ. XL. p. 374.

Farbe.	Blüthen.	Früchte.	Neben-Sprossen.
grün	2	1	—
grün	3	2	—
blassgrün	—	—	1
grün	1	—	1
grün	—	—	—
grün	—	—	—
gelblichgrün	2 (Krüppel)	—	3
blassgrün	1	—	—
grün	—	—	—
blassgrün	2	—	1
grün	—	—	1
bleichgelb	—	—	—
bleich	3	1	—
bleich	1	1	—
blasskrank	—	—	1
grün	1	—	2
grün	3	—	2
grün	6	—	2
grün	5	—	2
grün	5	—	2
blass grüngelb	4	—	2
zuletzt grün	9 (Krüppel)	—	2
—	1	—	Spur
bleich	3	—	—
meist grün	7	—	2
grün	3	1	2
gelb mit grün	6	—	1
grün	7	2	2
grün	8	5	2 (Ansätze)
grüngelb	5	—	1
bleich	4	2	2
grün	6	2*)	3
grün m. Streifen	9	—	3
grün	9	8	—
grün	8	6	—

erselben sehen, zweifeln Andere dagegen nicht an der

s. Journ. Bd. LI. 15—81.

*) Dies. Journ. XL. p. 374.

X.

·iträge zur Beurtheilung der Schwankun-en, denen die quantitative Zusammensetzung der Asche einer und derselben Pflanzensubstanz unterworfen ist.

Von

Dr. **Emil Wolff,**

Chemiker der ökonomischen Societät zu Leipzig.

I. Abtheilung.

Die zahlreichen Vegetationsversuche, deren Resultate in ·r vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung*) „Ueber den Ein-s der Mineralsalze auf die Entwickelung der vegetabilischen stanz" zusammengestellt worden sind, haben mir reichliches treffliches Material geliefert zur Aufklärung der Frage, ob in wie fern die in dem Boden enthaltenen auflöslichen Mi-alstoffe modificirend auf die Zusammensetzung der Asche der nzen einwirken.

Man hat in neuester Zeit eine grosse Menge von Analysen Asche einzelner Pflanzen oder einzelner Theile derselben geführt und zwar in der Art, dass man dieselben vegetabili-en Stoffe, aber auf verschiedenem Boden oder unter verschie-en Düngungs- und Witterungsverhältnissen gewachsen, unter-hte. Die Resultate dieser Analysen sind oft sehr von ein-.er abweichend. Während einige die Ursache dieser Schwan-ıgen in der Zusammensetzung der Asche einer und derselben ınze allein in einer Ungenauigkeit der angewendeten analyti-en Methode oder in der mangelhaften und nachlässigen Aus-ırung derselben sehen, zweifeln Andere dagegen nicht an der

*) Dies. Journ. Bd. LI. 15—81.

Richtigkeit der mitgetheilten Analysen, aber behaupten, dass die Pflanze mittelst ihrer Wurzeln Alles was ihr im aufgelösten Zustande dargeboten wird, und also die einzelnen Stoffe je nach den Umständen in sehr verschiedenen Quantitäten, dem Boden entzieht und dass daher von einer bestimmten Zusammensetzung ihrer Asche überall nicht die Rede sein kann. Nur mit wenigen Worten will ich hier meine eigene Ueberzeugung hinsichtlich der Aschenbestandtheile der Pflanzen mittheilen, eine Ueberzeugung, wie sie aus einer sorgfältigen Vergleichung sämmtlicher bisher veröffentlichten Aschenanalysen und aus zahlreichen eigenen Untersuchungen hervorgegangen ist.

Die verschiedenen Uraschen der gefundenen Schwankungen in der Zusammensetzung der Asche einer und derselben Pflanzensubstanz sind die folgenden:

1. *Unsicherheit der in Anwendung gebrachten analytischen Methoden.* Die Fehler, welche hierdurch in den Aschenanalysen veranlasst worden sind, sind so vielfach in der neuesten Zeit besprochen worden, dass es überflüssig wäre, hier näher auf diesen Gegenstand einzugehen. Sie betreffen sowohl die Darstellung der Asche, die Art des Verbrennens der vegetabilischen Substanz, wie auch die Ausführung der Analyse selbst und hier vorzugsweise die quantitative Bestimmung der Phosphorsäure und der Alkalien.

2. *Nachlässigkeit in der Ausführung der Analyse, selbst bei richtiger Methode.* Man muss ohne Zweifel dieser Ursache der betreffenden Abweichungen ein nicht geringes Gewicht beilegen; die vielen Aschenanalysen, welche vereinzelt ausgeführt und veröffentlicht worden sind, entbehren jeglicher Controle und können also auch nicht in sich selbst den Beweis hinreichender Genauigkeit liefern. Dass in der That eine grosse Anzahl selbst neuerer Analysen entschieden falsch und unzuverlässig ist, namentlich hinsichtlich der quantitativen Verhältnisse im Kali- und Natrongehalte des untersuchten Pflanzenstoffes, ist bereits durch controlirende Untersuchungen ausser Zweifel gestellt worden.

3. *Mangel an Sorgfalt bei der Auswahl des untersuchten Materials.* Es ist allgemein bekannt, dass die relativen und absoluten Mengen der Mineralstoffe in den verschiedenen Theilen einer und derselben Pflanze ganz und gar von einander abweichen, und es muss daher eine Pflanze in ihrer Asche eine

sehr verschiedene Zusammensetzung haben, je nachdem das eine oder andere Organ mehr oder weniger entwickelt oder zufällig in grösserer oder geringerer Quantität vorhanden war. Wenn z. B. Erbsenstroh der Analyse unterworfen wurde, so ist natürlich die Zusammensetzung der Asche durchaus von dem bestehenden Verhältniss zwischen Stengel und Blättern abhängig, ebenso beim Getreidestroh, wo ausserdem die Asche des oberen und unteren Theiles in jeder Pflanze eine verschiedene Zusammensetzung zeigt, und so bei allen anderen Gewächsen. Sogar bei einem einzelnen Organe, wie bei den Blättern oder dem Holze, sind die Mengenverhältnisse der Mineralstoffe wiederum ganz anders, wenn man sie in ihren verschiedenen Lebensperioden untersucht. Es muss also aus der Analyse, wenn sie auch noch so genau durchgeführt wird, ein fehlerhaftes, unbrauchbares und nur Verwirrung verbreitendes Resultat hervorgehen, wenn nicht bei der Auswahl des betreffenden Pflanzentheiles die allergrösste Vorsicht und Sorgfalt angewendet worden ist. Auch sind gar häufig die verschiedenen Varietäten einer bestimmten Pflanzengattung mit einander verwechselt oder gar nicht besonders unterschieden worden, woraus ebenfalls ein Fehler entspringen müsste, indem man sich gar wohl als wahrscheinlich vorstellen kann, dass eine jede Ab- und Ausartung auch mit gewissen Veränderungen in der Aufnahme der Mineralstoffe im Zusammenhange steht. Dasselbe endlich ist entschieden auch der Fall, wenn eigenthümliche Boden- und Witterungsverhältnisse ein üppiges oder geringeres Wachsthum der betreffenden Pflanze bedingt haben, Wirkungen, welche durchaus keine chemische Ursache zu haben brauchen, sondern allein schon in physikalischen Zuständen des Bodens und der umgebenden Atmosphäre begründet sein können.

Wären die angedeuteten Fehlerquellen, welche nicht selten alle gleichzeitig gewirkt haben, bei der Untersuchung von Pflanzenaschen stets sorgfältig vermieden worden, wie es gegenwärtig, wenigstens zum grössten Theile in der That möglich ist, so würde man auch in den Analysen eines und desselben Pflanzentheiles, nicht allein wahrscheinlich, sondern gewiss, eine weit grössere Uebereinstimmung bemerken, oder doch schon jetzt die jedenfalls einfachen, wenn auch nicht an mathematisch genaue und feststehende Grössen gebundenen, Gesetze ergründet haben,

nach welchen die etwa eintretenden Veränderungen zu beurtheilen sind. Dass nämlich

4. *wirkliche Verschiedenheiten in der quantitativen Zusammensetzung der Asche* eines bestimmten Pflanzentheiles vorhanden sein können und überall unter der Einwirkung mannigfacher äusserer Verhältnisse vorhanden sind, darüber kann kein Zweifel bleiben, wenn man die Resultate neuerer umfassender Untersuchungen unter sich einer sorgfältigen Vergleichung unterwirft. Es ergiebt sich nämlich ganz offenbar, dass eine und dieselbe Pflanze sowohl auf verschiedenen Bodenarten, unter abweichenden Witterungs- und klimatischen Verhältnissen, als auch auf demselben Boden unter denselben Witterungseinflüssen, aber mit verschiedenen Düngmitteln behandelt, allerdings in der Zusammensetzung ihrer Asche nicht unbeträchtliche Aenderungen erleidet. Diese Thatsache wird bestätigt durch die vom königl. preuss. Landesökonomiekollegium veranlassten zahlreichen Analysen der Erbsen-, Raps- und Weizenasche, ferner durch die früheren Untersuchungen Norton's über die Haferpflanze, durch die vielen Analysen der Getreidearten von Way und Ogston und ganz besonders durch die kürzlich bekannt gewordenen, von Colbeck und Richardson ausgeführten Versuche und Analysen, betreffend die unter dem Einfluss verschiedener Düngmittel gewachsenen Turnipsarten. Wir ersehen aber zu gleicher Zeit aus diesen und anderen Untersuchungen, dass die Zusammensetzung der Asche eines gewissen Pflanzentheiles durchaus nicht gleichmässig mit der Zunahme oder Abnahme der einzelnen auflöslichen Bodenbestandtheile eine Veränderung erleidet, sondern sogar nicht selten an einer bestimmten Substanz gerade einen Ueberschuss oder ein besonders grosses Verhältniss zeigt, während man doch der Bodenanalyse zufolge und nach der Zusammensetzung des angewendeten Düngmittels vielmehr das Gegentheil erwarten sollte. Es können aber, so viel steht fest, in den Mengenverhältnissen der einzelnen Aschenbestandtheile sehr beträchtliche Verschiedenheiten eintreten, und nothwendig muss diese Erscheinung ihre Ursache haben, welche natürlich in den physikalischen und chemischen Einflüssen des Bodens und der Luft gesucht werden muss. Bekanntlich sind aber diese Einflüsse so mannigfacher Natur und die durch dieselben veranlassten Erscheinungen so verwickelt und noch wenig ergründet, dass

es überaus schwer wird, eine Erscheinung wie die vorliegende auf ihre einfachen Ursachen zurückzuführen. Liebig hat die stattfindenden Schwankungen in den Bestandtheilen der Pflanzenaschen durch eine gegenseitige Vertretung der verschiedenen Basen unter einander zu erklären gesucht und darauf sogar ein Gesetz gegründet, welches aber in der Natur selbst keine allgemeine Gültigkeit besitzt. Es ist unnöthig, schon hier auf eine Widerlegung des Liebig'schen Gesetzes einzugehen; die Ungültigkeit des letzteren ist in neuester Zeit bereits mehrfach nachgewiesen worden und die in dieser Abhandlung mitgetheilten Untersuchungen bieten aufs Neue einen deutlichen Beweis dar für die Unmöglichkeit einer *Vertretung der basischen Stoffe in der Pflanze innerhalb nur einigermassen weiter Gränzen.* Die Ursache der in Rede stehenden Erscheinung muss vielmehr anderswo gesucht werden. Wir sehen hier zunächst ab von den Veränderungen, welche in der Zusammensetzung der Pflanzenasche entstehen aus abweichenden Witterungs- und klimatischen Verhältnissen und betrachten den einfacheren Fall, wo eine Pflanzengattung, zwar denselben Witterungs- und klimatischen Verhältnissen ausgesetzt, aber auf verschiedenem Boden oder auf demselben Boden, aber unter dem Einfluss verschiedener Düngmittel sich entwickelte. Ich glaube, dass man zur Beurtheilung der auch hier eintretenden Veränderungen in der quantitativen Zusammensetzung der Asche folgende Gesichtspunkte aufstellen kann und muss.

a. Man hat in der Asche vegetabilischer Substanzen zu unterscheiden zwischen *wesentlichen* und *unwesentlichen Bestandtheilen;* die ersteren sind, je nach den Organen der Pflanze zwar auch grösseren oder geringeren Schwankungen unterworfen, jedoch nicht in dem Grade, wie das bei den letzteren der Fall ist. Es ist hier nicht der Ort, ausführlich auf eine Begründung der so eben aufgestellten Behauptung einzugehen, ich werde nur ganz kurz andeuten, was ich unter wesentlichen und unwesentlichen Bestandtheilen der Pflanzenasche verstehe. Von allen Theilen der Pflanze zeigen die Samenkörner die grösste Uebereinstimmung in ihren Aschenbestandtheilen, sowohl bei den unter verschiedenen Einflüssen gewachsenen Individuen einer und derselben Pflanzengattung, wie auch zum Theil bei den verschiedenen Arten einer grösseren natürlichen Pflanzenfamilie. Ich

hege die Ueberzeugung, dass diese Uebereinstimmung noch grösser sein würde, wenn die mitgetheilten Analysen überall denselben Grad der Genauigkeit besässen, welches jedoch keineswegs der Fall ist und hier um so weniger verlangt werden kann, da gerade die Beschaffenheit der Samenaschen, theils schon bei deren Darstellung, theils aber auch bei der Durchführung der Analyse selbst, leichter zu Fehlern und Irrthümern Veranlassung geben kann, als dies unter Beobachtung nur einiger Vorsicht bei den so leicht verbrennlichen und nach einfacheren Methoden zu untersuchenden Substanz der Stengel Blätter und überhaupt aller übrigen Pflanzentheile möglich sein möchte. Die geringen Schwankungen in den Bestandtheilen der Samenaschen führen uns nun auch zu der Feststellung der für das Gedeihen der Pflanze vorzugsweise unentbehrlichen also wesentlichen Mineralstoffe; es sind dieses nämlich die Phosphorsäure, die Alkalien und die alkalischen Erden, nebst einer fast durchgängig verhältnissmässig sehr geringen Menge von Schwefelsäure; jene Schwankungen sind ferner bei den Samenaschen, welche allein phosphorsaure Salze enthalten, am geringsten, etwas bedeutender werden sie schon in den Samenaschen, die ausserdem noch einen grösseren oder geringeren Gehalt an kohlensauren Alkalien zeigen, aber immer noch bei weitem nicht so beträchtlich als in allen übrigen Theilen der Pflanze. Vergleicht man nun die Aschenbestandtheile der Stengel, Blätter u. s. w. mit denjenigen der Samenkörner, so bemerkt man unter jenen fast durchgängig je nach den verschiedenen Pflanzengattungen eine grössere oder geringere Quantität von Chloralkalien und schwefelsauren Alkalien, von denen die letzteren in der Samenasche nur in unbedeutender Menge, die ersteren aber oft gar nicht vorhanden sind. Diese Verbindungen rechne ich zu den unwesentlichen und wir sehen in denselben auch bei weitem die grössten Schwankungen auftreten; während nämlich die Chloralkalien zuweilen bis auf die letzte Spur verschwunden sind, bemerkt man sie anderswo in der Asche derselben Pflanze bis zu einer Quantität von 12 oder gar 20 p. C.; dasselbe ist auch hinsichtlich des schwefelsauren Alkali's, wenn auch nicht ganz in so hohem Grade der Fall. Ganz besonders bemerkt man dieses Verhalten bei den saftreichen, mit einer weichen Faser versehenen Pflanzen, auch bei den Bäumen und Sträuchern, und überhaupt in allen jungen Pflanzen

und Pflanzentheilen. Hier können offenbar die Chlor- und Schwefelsäureverbindungen keine wesentliche Rolle spielen, denn manchmal verschwinden dieselben vollständig, zuweilen dagegen steigen sie wieder bis zu einer beträchtlichen Höhe, ohne dass eine bemerkbare Störung und überhaupt Veränderung in der Vegetation der betreffenden Pflanze eintritt. Wenn die Pflanze mittelst ihrer Wurzeln die verschiedenen Mineralstoffe, allerdings in ganz beliebigen Mengenverhältnissen, so doch je nach den Umständen innerhalb gewisser Gränzen in grösserer oder geringerer Quantität in sich aufnimmt, so zeigt sie auch wiederum ein Bestreben, diese Ungleichheit dadurch aufzuheben, dass der etwa vorhandene Ueberschuss an der einen oder anderen Verbindung nach den Pflanzentheilen hingeführt wird, welche vorzugsweise als die Orte betrachtet werden müssen, wo die überflüssigen und ausser chemischer Wirksamkeit befindlichen Mineralstoffe sich ansammeln; für die kohlensauren Erden vermittelt in den holzartigen Gewächsen die Rinde die nöthige Ausscheidung, für die Chloralkalien und auch die schwefelsauren Alkalien dagegen verrichten die Blätter in der Regel diese Funktion; durch diese Ausgleichung wird es möglich, dass der die Frucht ernährende Pflanzensaft seine normale Zusammensetzung und seinen normalen Gehalt an den wesentlichen Mineralstoffen wieder erhält. Wir sehen deshalb z. B. bei den unter verschiedenen äusseren Einflüssen gewachsenen Bäumen schon in den Blüthenstengeln und den Blüthen selbst oft eine grosse Uebereinstimmung in der Zusammensetzung der Asche, während die Asche des Holzes und der Blätter sehr beträchtliche Abweichungen, namentlich hinsichtlich des Gehaltes an Chloralkalien und schwefelsauren Salzen zeigt, und in der Frucht- und Samenasche wird dann diese Uebereinstimmung noch deutlicher und grösser.

Zu den relativ unwesentlichen Bestandtheilen der Pflanzenaschen rechne ich ferner die Kieselsäure. Besonders deutlich wird deren indifferentes Verhalten bei den holzartigen oder überhaupt allen denjenigen Gewächsen, welche keine sehr bedeutende Quantität an Kieselsäure in sich aufnehmen. Spuren von dieser Substanz sind nämlich hier überall vorhanden, da aber dieselbe bei der Entwickelung der vegetabilischen Substanz, keine chemische Thätigkeit äussert, so wird sie ebenfalls entweder in der

Rinde oder in den Blättern ausgeschieden, und sammelt sich hier mit dem Fortschreiten der Vegetation in allmählich immer steigender Menge an. Selbst bei den Gräsern, als den sehr kieselsäurehaltigen Pflanzen, ist dieser Mineralstoff keineswegs als ein wesentlicher d. h. als ein in directem Verhältniss mit der Entwickelung der organischen Masse stehender Bestandtheil anzusehen, auch hier ist bekanntlich der Kieselsäuregehalt ausserordentlich bedeutenden Schwankungen unterworfen, ohne dass das Wachsthum der Pflanze dadurch gestört würde, die Gegenwart der Kieselsäure hat mit dem Wachsthum der Pflanze direct durchaus nichts zu thun, ihr Mangel wirkt nur indirect nachtheilig, wenn nämlich die Menge derselben unter gewissen Verhältnissen so weit abnimmt, dass nunmehr die Pflanze ihre aufrechte Stellung nicht mehr behaupten kann, sondern umfällt, sich nieder legt und deshalb, aus rein mechanischen Gründen, nicht mehr zu ihrer normalen Entwickelung gelangen kann. Die Kieselsäure verhält sich in der Pflanze als eine todte Masse, welche sich sehr bald aus ihrer Auflösung im Pflanzensafte ausscheidet, sich unter und in der Epidermis ablagert (ähnlich wie der kohlensaure Kalk in der Rinde der Holzgewächse) und nun nur mechanisch zur Erhöhung der Festigkeit und Elasticität der ganzen Pflanze beiträgt. Das Eisenoxyd endlich gehört ebenfalls zu den unwesentlichen Mineralstoffen der Pflanze, er findet sich in der Jugend der Pflanze meist nur in geringen Spuren vor und sammelt sich mit dem Fortgange der Vegetation zuweilen in etwas grösserer Quantität als unthätige Masse vorzugsweise in den Blättern an, überall aber bei einer und derselben Pflanze in sehr abweichenden Mengenverhältnissen und selten die Höhe von 3 oder 4 p. C. der ganzen Asche erreichend.

Auch die wesentlichen Bestandtheile der Pflanzenaschen, sind, ausser in den Samenaschen, unter dem Einfluss mannigfacher äusseren Verhältnisse bis zu einem gewissen Grade deutlichen Schwankungen unterworfen, ganz besonders die Alkalien, welche nach der Verbrennung der vegetabilischen Substanz an Kohlensäure gebunden zurückbleiben, während die weniger in reinem oder kohlensaurem Wasser auflöslichen kohlensauren und phosphorsauren Erden nicht so beträchtlichen, immer aber noch merklichen Schwankungen unterliegen. Diese Schwankungen sind aber keineswegs, wie die der unwesentlichen Bestandtheile

ohne Bedeutung für das Wohlbefinden und die ganze Entwickelung der Pflanze; so steht z. B. eine vermehrte Aufnahme von kohlensaurem Kali ganz entschieden mit einer auffallend rascheren und vermehrten Bildung der vegetabilischen Faser oder der Stengel- und Blattsubstanz im Zusammenhange, während dagegen die Frucht- und Körnerbildung unter diesen Umständen nur wenig oder oft gar nicht gefördert wird. Die phosphorsauren Verbindungen scheinen vorzugsweise auf die Fruchtbildung einen günstigen Einfluss auszuüben und selbst eine vermehrte Aufnahme der kohlensauren Erden zur Beschleunigung oder Hemmung im Wachsthum der ganzen Pflanze oder gewisser Theile derselben, einzuwirken. Eine Zunahme des Gehaltes an Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure und Eisenoxyd in der Pflanze steht aber nicht oder doch nur selten im deutlichen Zusammenhange mit einer erhöhten oder verminderten vegetabilischen Thätigkeit. Es soll hier natürlieh nicht behauptet werden, dass nicht auch die stark chlor- und schwefelsäurehaltigen Düngmittel unter gewissen Verhältnissen eine deutliche Wirkung auf das Wachsthum dieser oder jener Pflanze zu äussern vermöchten; dass dieses wirklich der Fall ist, darüber kann nach den früher mitgetheilten Versuchen mit Kochsalzdüngung kein Zweifel sein. Es ist hier nur von der Aufnahme der betreffenden Stoffe durch die Pflanze und also von deren unmittelbaren Einfluss auf die Bildung der vegetabilischen Substanz die Rede; die Wirkung eines Düngmittels aber und dessen directe Aufnahme durch die Pflanze und unmittelbare Thätigkeit in der letzteren sind zwei ganz verschiedene Dinge, die durchaus nicht mit einander verwechselt werden dürfen.

b. Wenn wir nun bei einer und derselben Pflanze, auf einerlei Stufe der Entwickelung unter denselben Witterungseinflüssen, aber auf verschiedenen Bodenarten oder unter verschiedenen Düngungsverhältnissen mehr oder weniger bedeutende Abweichungen in der Zusammensetzung der Asche einer bestimmten vegetabilischen Substanz eintreten sehen, so kann natürlich die Ursache dieser Abweichungen nur in der verschiedenen Beschaffenheit des Bodens oder des angewendeten Düngmittels und namentlich in deren Gehalt an auflöslichen und aufnehmbaren Mineralsubstanzen begründet sein. Dennoch aber bemerkt man, wie schon angedeutet wurde, bei Vergleichung der betreffenden

Aschenanalysen mit den Bestandtheilen des Bodens oder des Düngmittels keineswegs immer und sogar nur selten eine gegenseitige Uebereinstimmung, in der Art, dass gleichzeitig und in gleichem Verhältniss in der Pflanze wie im Boden eine Zunahme oder Abnahme an einem gewissen Mineralsalze stattfände; ja zuweilen stellt sich ein umgekehrtes Verhalten heraus, indem z. B. eine Pflanze gerade verhältnissmässig reich ist an Kali oder einem anderen Stoffe, welcher im Boden im Vergleich zu den übrigen pflanzenernährenden Mineralsubstanzen in nur geringer Quantität vorhanden ist. Es ist hier also ein Widerspruch vorhanden, welcher gelöst und erklärt werden muss. Die Erklärung dieser auffallenden Erscheinung ist bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse von dem directen oder indirecten Einfluss der Mineralstoffe auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz nicht leicht zu geben. Es muss hier jedenfalls der eigenthümliche mechanische oder physikalische Zustand, in welchem die einzelnen Stoffe in diesem oder jenem Düngmittel vorhanden sind, von entschiedenem Einfluss sein, wie für die ganze Entwickelung der Pflanze, so auch hinsichtlich der Aufnahme der wesentlichen und unwesentlichen Aschenbestandtheile durch die letztere; dieser Zustand, wie auch die gegenseitigen quantitativen Verhältnisse der im Dünger enthaltenen Stoffe, in wie fern dieselben auf gleichem Boden und unter gleichen Witterungs- und klimatischen Verhältnissen einer bestimmten Pflanze zusagen, ist noch durchaus nicht auch nur einigermassen genau festgestellt und wohl kann man es sich als möglich und selbst wahrscheinlich denken, dass schon scheinbar sehr geringe Modificationen in der chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Düngmittels eine mehr oder weniger wesentliche Einwirkung auf das Wachsthum und die Stoffbildung in der Pflanze äussern können. Vielleicht wirkt z. B. die Phosphorsäure im Boden bei Gegenwart von Chlornatrium anders auf das Gedeihen der Pflanze ein, als bei Gegenwart von kohlensaurem oder schwefelsaurem Natron; schon geringe Aenderungen in dem Gehalte eines einzelnen Bestandtheiles können möglicherweise eine wesentliche Modification in der chemischen oder physikalischen Thätigkeit der übrigen Stoffe insgesammt oder bei den einzelnen Verbindungen auf verschiedene Weise zur Folge haben. Wenigstens ergiebt sich aus den bereits vorliegenden nicht wenig

zahlreichen Untersuchungen, dass es eine vergebliche Mühe ist, den modificirend einwirkenden Einfluss der in Wasser oder Säuren auflöslichen Mineralbestandtheile des Bodens auf die quantitative Zusammensetzung der Asche einzelner Pflanzentheile bei Anwendung verschiedener mehr oder weniger complicirt zusammengesetzter Düngstoffe, schon jetzt feststellen zu wollen. Wir müssen bei der Lösung der vorliegenden Frage von den einfachsten Verhältnissen ausgehen und erst nach und nach die Spur unter immer grösserer Combination der modificirend einwirkenden Umstände verfolgen, bis endlich die Ursachen der ganzen verwickelten Erscheinung uns völlig klar vor Augen liegen. Zu diesem Behufe muss man zunächst alle äusseren Bedingungen des Pflanzenlebens auf einer gewissen Bodenfläche für die zu prüfende Pflanze möglichst gleichförmig herstellen, so dass die letztere sich ganz normal zu entwickeln im Stande ist, dann aber eine einzige Bedingung, nämlich das Mengenverhältniss eines einzelnen auflöslichen Mineralbestandtheiles des Bodens abändern und nur die günstige oder nachtheilige Wirkung beobachten unter steter Vergleichung des normalen Wachsthums der Pflanze. Man hat also zuerst den Einfluss der einfachsten Mineralsalze auf die Zusammensetzung der Pflanzenasche zu ergründen, ehe man die Wirkung der mannigfachen Mischungen derselben unter sich oder mit verschiedenen organischen Substanzen, wodurch eine Veränderung in ihrer chemischen wie physikalischen Beschaffenheit hervorgebracht wird, zu erklären im Stande sein wird. Untersuchungen dieser Art fehlen aber bis jetzt noch völlig; grossentheils in der Absicht, um diese Lücke nach Kräften auszufüllen, habe ich die früher mitgetheilten zahlreichen Vegetationsversuche angestellt und auf diese Weise ein für den vorliegenden Zweck vorzüglich geeignetes Material mir verschafft, welches aus den im Kleinen ausgeführten Versuchen von weit besserer und zweckmässigerer Beschaffenheit hervorgegangen ist, als es jemals von Versuchen im Grossen auf dem Felde hätte geliefert werden können. Denn bei jenen ist die Mischung der betreffenden Salze mit den Bestandtheilen des Bodens und namentlich die Vertheilung derselben so gleichmässig, dass jedes einzelne Individuum der untersuchten Pflanzenart in dem jedesmaligen Versuche genau mit einer gleichen Quantität des Salzes in Berührung und in Wechselwirkung getreten ist, welches bekanntlich bei Ver-

suchen im Grossen zu bewirken fast unmöglich ist, weswegen auch in letzterem Falle kein ganz gleichmässiges Material gebildet werden kann. Das aus den angeführten Versuchen hervorgegangene Material ist noch bei weitem nicht vollständig von mir verarbeitet worden, ich bin daher für jetzt nur im Stande die erste Abtheilung der von mir begonnenen umfassenden Untersuchung vorzulegen, spätere Analysen werden ohne Zweifel noch weitere Aufklärungen bringen, namentlich, da die Vegetationsversuche auch noch auf andere Salze und deren Mischungen nach und nach ausgedehnt werden sollen.

Es sind in dem Folgenden zur Bezeichnung der Analysen bei den verschiedenen Pflanzen dieselben Zahlen gebraucht worden, wie sie sich auf die einzelnen Versuchsbeete selbst beziehen. Die Orientirung ist also unter Vergleichung der in meiner früheren Abhandlung mitgetheilten Zahlenverhältnisse sehr leicht und ich verweise auf dieselben, um hier Wiederholungen zu vermeiden. Hinsichtlich der Methode, nach welcher die einzelnen Aschenanalysen ausgeführt worden sind, habe ich hier nur wenige Worte beizufügen. Die Methode ist im Allgemeinen ganz dieselbe, wie sie bereits bei meiner „Untersuchung der in den verschiedenen Theilen des Rosskastanienbaumes enthaltenen mineralischen Stoffe“ in Anwendung gebracht und in der hierüber veröffentlichten Abhandlung*) ausführlich beschrieben worden ist. Ich habe keine Veranlassung gefunden, von dieser analytischen Methode abzugehen, meine früheren wie die gegenwärtigen vergleichenden Analysen haben gezeigt, dass auf dem von mir eingeschlagenen Wege bei Untersuchung vegetabilischer Substanzen, deren Beschaffenheit den hier untersuchten gleich oder ähnlich ist, eine ausreichende Genauigkeit erzielt werden kann. Ich habe die früher beschriebene Methode ebenfalls auf die sehr kieselsäurehaltigen Stroharten des Getreides angewendet und hierbei natürlich nicht unterlassen, sowohl den Säureauszug als auch die beiden Hälften des Wasserauszuges vor der weiteren Untersuchung und je nach den Umständen nach Zusatz von Salpetersäure oder Salzsäure zur völligen Trockenheit einzudampfen, um auf diese Weise die in der Flüssigkeit aufgelöste Kieselsäure ab-

*) Siehe d. Journ. Bd. XLIV. 385—487.

(d) Rückstand vom 1. Eindampfen, $\dddot{\text{Si}}$ = 0,024 Grm.
(e) Letzter Rückstand des Säureauszuges = 0,115 Grm.
(f) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,046.
(g) Darin $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Ph}}\dot{\text{M}}\text{g}_2$ = 0,014, worin $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Ph}}$ = 0,009 und $\dot{\text{M}}\text{g}$ = 0,005.
(h) $\dddot{\text{Si}}$ = 0,005 Grm.
(i) $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Ph}}\dot{\text{M}}\text{g}_2$ aus dem Wasserauszuge von (e) = 0,009, worin $\dot{\text{M}}\text{g}$ = 0,003 Grm.
(k) $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\text{Ph}}\dot{\text{M}}\text{g}_2$ aus dem Säureauszuge von (b) = 0,073, worin $\dot{\text{M}}\text{g}$ = 0,026 Grm.
(l) Also ClAlk. = 0,115 — (0,046 + 0,008 = 0,054) = 0,061 Grm.

II. Rückstand von der ganzen Asche.

(a) Sand und $\dddot{\text{Si}}$ = 0,824 Grm.
(b) $\dddot{\text{Si}}$ = 0,714 Grm.

III. Wasserauszug = 67,71 Grm.

A. 1. Hälfte = 27,94 Grm.

(a) $\dddot{\text{Si}}$ = 0,062.
(b) ClAg = 0.
(c) $\dddot{\text{S}}\dot{\text{B}}\text{a}$ = 0,029, worin $\dddot{\text{S}}$ = 0,010, also in 0,507 Grm. = 0,028 und $\dddot{\text{S}}\dot{\text{K}}\text{a}$ = 0,060.

B. 2. Hälfte = 39,77 Grm.

(a) Rückstand = 0,322 Grm.
(b) Hierin $\dddot{\text{Si}}$ = 0,061, also ClAlk. = 0,261 und im Ganzen = 0,446 + 0,061 = 0,507 Grm.
(c) Auflösung von (a) = 33,196.
(d) Hiervon ½ = 15,630, worin Rückstand = 0,123 Grm.
(e) ClKa, Cl_2Pt = 0,399, worin ClKa = 0,122 Grm.
(f) Also ClKa = 0,507 — $\dddot{\text{S}}\dot{\text{K}}\text{a}$ 0,060 = 0,447, worin $\dot{\text{K}}\text{a}$ = 0,282, und $\ddot{\text{C}}\dot{\text{K}}\text{a}$ = 0,413 ($\ddot{\text{C}}$ = 0,131 Grm.).

Kalkerde	0,115 Grm.	=	6,93 p. C.
Magnesia	0,035 „	=	2,18 „
Kali	0,314 „	=	18,95 „
Schwefelsäure	0,028 „	=	1,68 „

(b) $\dddot{S}\dot{Ba} = 0{,}035$, worin $\dddot{S} = 0{,}012$, also im ganz[e]
Wasserauszuge = 0,019 und in 0,791 ClAlk. =
0,026, also $\dddot{S}\dot{Ka} = 0{,}056$ Grm.

B. 2. Hälfte = 35,26 Grm.

(a) Fester Rückstand, ClAlk. = 0,361; also im Ganz[en]
0,590 + 0,201 = 0,791 Grm.

(b) $\dddot{Si} = 0{,}002$.

(c) $\dddot{\bar{P}h}\dot{Mg}_2 = 0{,}006$; also im Ganzen = 0,009, wor[in]
$\dddot{\bar{P}h} = 0{,}006$; $\dot{Mg} = 0{,}003$.

(d) ClAlk. in Wasser gelöst = 35,76 Grm.

(e) Hiervon $\frac{1}{2}$ = 14,872 Grm.

(f) Darin Rückstand = 0,149, also im Ganzen = 0,34

(g) ClKa, $Cl_2Pt = 0{,}386$, worin $\dot{Ka} = 0{,}075$ und Cl
= 0,118; also 0,149 ÷ 0,118 = 0,031; also
0,791 = 0,165 ClNa und 0,626 Grm. ClKa.

(h) ClKa = 0,626 ÷ 0,056 $\dddot{S}\dot{Ka} = 0{,}570$, worin Ka =
0,360 und $\ddot{C}\dot{Ka} = 0{,}528$, also $\ddot{C} = 0{,}168$.

(i) ClNa = 0,165 — 0,133 = 0,032, worin $\dot{Na}$ = 0,01
also $\ddot{C}\dot{Na} = 0{,}029$ Grm.

Kalkerde	0,216 Grm.	=	14,46	p. C.
Magnesia	0,1325 „	=	8,88	„
Kali	0,390 „	=	26,12	„
Natron	0,017 „	=	1,4	„
Chlornatrium	0,133 „	=	8,90	„
Schwefelsäure	0,026 „	=	1,79	„
Phosphorsäure	0,1525 „	=	10,20	„
Kohlensäure	0,409 „	=	27,38	„
Kieselsäure	0,017 „	=	1,14	„
	1,493 Grm.		100,00	

Stroh des Sommerroggens No. 1.

I. Säureauszug.

(a) $\dddot{\bar{P}h}\dot{Ca}_2 = 0{,}135$ Grm., worin $\dddot{\bar{P}h} = 0{,}076$ und (
= 0,059.

(b) $\ddot{C}\dot{Ca} = 0{,}100$ Grm., worin $\ddot{C} = 0{,}044$ und $\dot{Ca}$ =
0,056.

(c) $\dddot{S}\dot{Ca} = 0{,}187$ Grm., worin $\dot{Ca} = 0{,}057$ Grm.

(d) Rückstand vom 1. Eindampfen, $\dddot{Si} = 0{,}024$ Grm.
(e) Letzter Rückstand des Säureauszuges $= 0{,}115$ Grm.
(f) Hiervon in Wasser unlöslich $= 0{,}046$.
(g) Darin $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}h\dot{M}g_2 = 0{,}014$, worin $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}h = 0{,}009$ und $\dot{M}g$ $= 0{,}005$.
(h) $\dddot{Si} = 0{,}005$ Grm.
(i) $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}h\dot{M}g_2$ aus dem Wasserauszuge von (e) $= 0{,}009$, worin $\dot{M}g = 0{,}003$ Grm.
(k) $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{\overline{P}}h\dot{M}g_2$ aus dem Säureauszuge von (b) $= 0{,}073$, worin $\dot{M}g = 0{,}026$ Grm.
(l) Also $\overline{Cl}Alk. = 0{,}115 - (0{,}046 + 0{,}008 = 0{,}054)$ $= 0{,}061$ Grm.

II. Rückstand von der ganzen Asche.

(a) Sand und $\dddot{Si} = 0{,}824$ Grm.
(b) $\dddot{Si} = 0{,}714$ Grm.

III. Wasserauszug $= 67{,}71$ Grm.

A. 1. Hälfte $= 27{,}94$ Grm.

(a) $\dddot{Si} = 0{,}062$.
(b) $\overline{Cl}Ag = 0$.
(c) $\dddot{S}\dot{B}a = 0{,}029$, worin $\dddot{S} = 0{,}010$, also in $0{,}507$ Grm. $= 0{,}028$ und $\dddot{S}\dot{K}a = 0{,}060$.

B. 2. Hälfte $= 39{,}77$ Grm.

(a) Rückstand $= 0{,}322$ Grm.
(b) Hierin $\dddot{Si} = 0{,}061$, also $\overline{Cl}Alk. = 0{,}261$ und im Ganzen $= 0{,}446 + 0{,}061 = 0{,}507$ Grm.
(c) Auflösung von (a) $= 33{,}196$.
(d) Hiervon $\frac{1}{2} = 15{,}630$, worin Rückstand $= 0{,}123$ Grm.
(e) $\overline{Cl}Ka$, $\overline{Cl}_2Pt = 0{,}399$, worin $\overline{Cl}Ka = 0{,}122$ Grm.
(f) Also $\overline{Cl}Ka = 0{,}507 - \dddot{S}\dot{K}a\ 0{,}060 = 0{,}447$, worin $\dot{K}a = 0{,}282$, und $\ddot{C}\dot{K}a = 0{,}413$ ($\ddot{C} = 0{,}131$ Grm.).

Kalkerde	0,115	Grm. =	6,93	p. C.
Magnesia	0,035	„ =	2,18	„
Kali	0,314	„ =	18,95	„
Schwefelsäure	0,028	„ =	1,68	„

Phosphorsäure	0,085 Grm.	=	5,13	p. C.
Kohlensäure	0,213 „	=	12,85	„
Kieselsäure	0,866 „	=	52,28	„
	1,656 Grm.		100,00	

Stroh des Winterroggens.

I. Säureauszug.

(a) $\ddot{\text{P}}\text{h}\dot{\text{C}}\text{a}_2 = 0{,}054$, worin $\ddot{\text{P}}\text{h} = 0{,}031$ und $\dot{\text{C}}\text{a} = 0{,}023$ Grm.

(b) $\ddot{\text{C}}\dot{\text{C}}\text{a} = 0{,}082$, worin $\ddot{\text{C}} = 0{,}036$ und $\dot{\text{C}}\text{a} = 0{,}046$ Grm.

(c) $\dddot{\text{S}}\dot{\text{C}}\text{a} = 0{,}115$, worin $\dot{\text{C}}\text{a} = 0{,}045$ Grm.

(d) Rückstand vom 1. Eindampfen, $\dddot{\text{S}}\text{i} = 0{,}018$.

(e) Rückstand vom Säureauszuge = 0,085 Grm.

(f) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,028.

(g) $\dddot{\text{S}}\text{i} = 0{,}005$.

(h) $\ddot{\text{P}}\text{h}\dot{\text{M}}\text{g} = 0{,}008$, worin $\ddot{\text{P}}\text{h} = 0{,}005$ und $\dot{\text{M}}\text{g} = 0{,}003$.

(i) dito im Wasserauszuge von (e) = 0,015, worin $\dot{\text{M}}\text{g} = 0{,}005$.

(k) dito im Säureauszuge von (f) = 0,044, worin $\dot{\text{M}}\text{g} = 0{,}015$.

(l) Also ClAlk. = 0,085 — (0,028 + 0,013 = 0,041) = 0,044 Grm.

II. Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\dddot{\text{S}}\text{i} = 0{,}672$ Grm.

(b) $\dddot{\text{S}}\text{i} = 0{,}588$ Grm.

III. Wasserauszug = 60,67 Grm.

A. 1. Hälfte = 28,77 Grm.

(a) $\dddot{\text{S}}\text{i} = 0{,}045$ Grm.

(b) ClAg = 0.

(c) $\dddot{\text{S}}\dot{\text{B}}\text{a} = 0{,}037$, worin $\dddot{\text{S}} = 0{,}013$, also in 0,438 = 0,032 und $\dddot{\text{S}}\dot{\text{K}}\text{a} = 0{,}070$.

B. 2. Hälfte = 31,90 Grm.

(a) Rückstand = 0,275 Grm.

(b) $\dddot{\text{S}}\text{i} = 0{,}078$, also ClAlk. = 0,275 — 0,078 = 0,197, im Ganzen = 0,394 + 0,044 = 0,438 Grm.

(c) Auflösung von (a) = 31,16 Grm.

(d) Hiervon ½ = 17,72, worin 0,105 ClAlk.

(e) ClKa, Cl_2Pt = 0,314, worin ClKa = 0,096

(f) Also 0,105 — 0,096 = 0,009 ClNa und in 0,438 = 0,037, worin Ṅa = 0,020 und C̈Ṅa = 0,038.

(g) ClKa = 0,438 — (0,070 + 0,037 = 0,107) = 0,331 Grm., worin K̇a = 0,211 und C̈K̇a = 0,309 Grm.

Kalkerde	0,069	Grm. =	5,15	p. C.
Magnesia	0,023	„ =	1,71	„
Kali	0,249	„ =	18,58	„
Natron	0,020	„ =	1,49	„
Schwefelsäure	0,032	„ =	2,39	„
Phosphorsäure	0,036	„ =	2,68	„
Kohlensäure	0,177	„ =	13,20	„
Kieselsäure	0,734	„ =	54,80	„
	1,340	Grm.	100,00.	

Stroh des Buchweizens No. 1.

I. Säureauszug.

(a) $\dddot{P}h\dot{C}a_2$ = 0,588, worin $\dddot{P}h$ = 0,331 und $\dot{C}a_2$ = 0,257 Grm.

(b) C̈Ċa = 0,491, worin C̈ = 0,216 und Ċa = 0,275 Grm.

(c) $\dddot{S}$Ċa = 0,671, worin Ċa = 0,276 Grm.

(d) Letzter Rückstand = 0,351 Grm.

(e) Hiervon in Wasser unlöslich = 0,067

(f) Dieses mit $\dddot{S}$ behandelt = 0,116, also Gewichtszunahme = 0,049, mithin Ṁg = 0,025 Grm.

(g) $\dddot{S}i$ aus (e) = 0,017 Grm.

(h) $\dddot{P}h\dot{M}g_2$ aus (e) = 0,023, worin $\dddot{P}h$ = 0,015 und Ṁg = 0,008

(i) dito aus dem Wasserauszuge von (d) = 0,058, worin Ṁg = 0,021

(k) Also ClAlk. = 0,351 — (0,067 + 0,050 = 0,117) = 0,234

II. Rückstand der ganzen Asche.

(a) Sand und $\dddot{S}i$ = 0,119 Grm.

(b) $\dddot{S}i$ = 0,098 Grm.

III. Wassermenge = 78,765 Grm.
[illegible] Salze = 5,[illegible] Grm.
[illegible] [illegible] = [illegible], worin Cl = 0,091, also in 2,153 =
[illegible] [illegible] an Na und 0,119 an Ka ge
[illegible] = [illegible] und ClNa = 0,154.)
[illegible] [illegible] = [illegible], worin S = 0,068, also in 2,153 =
[illegible] S [illegible] = [illegible] Ka = 0,186).
[illegible] Salze [illegible] Grm.
[illegible] [illegible] = [illegible] Grm.
[illegible] [illegible] S = [illegible]
[illegible] [illegible] = [illegible], im Ganzen 0,006, worin
[illegible] und Mg = 0,002.
[illegible] [illegible] [illegible] − 0,006 = 0,996, also im ganzen
[illegible] [illegible] − 0,234 = 2,153 Grm.
[illegible] [illegible] ClKa erhalten an ClKa, Cl₂Pt =
worin ClKa = 0,397, also ClNa = 0,016,
[illegible] 2,154 Grm. = 0,154, worin Cl = 0,093.
[illegible] [illegible] − 2,153 − 0,251 − 0,154 − 0,344 = 0,7
[illegible], worin Ka = 0,888, also C Ka =
[illegible] = [illegible].

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,532	=	15,71
Magnesia	0,056	=	1,66
Kali	1,074	=	31,72
Chlorkalium	0,251	=	7,41
Chlornatrium	0,154	=	4,55
Schwefelsäure	0,158	=	4,67
Phosphorsäure	0,350	=	10,34
Kohlensäure	0,690	=	20,37
Kieselsäure	0,121	=	3,57
	3,386		100,00.

Stroh der Gerste No. 1.

I. [illegible]

a) S als Rückstand nach dem Eindampfen = 0,039
b) $Ph\dot{C}a_2$ = 0,210, worin Ph = 0,119 und Ċa = 0,
c) C Ċa = 0,164, worin C = 0,072 und Ċa = 0,09
d) Letzter Rückstand = 0,254 Grm.
Hiervon im Wasser unlöslich = 0,042.
[illegible] mit S behandelt = 0,106, also S = 0,064,
[illegible] an Mg = 0,033 Grm. entsprechen.

(g) $\dddot{\mathrm{Si}} = 0{,}005$.

(h) $\ddot{\mathrm{P}}\mathrm{h}\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g}_2 = 0{,}004$, worin $\ddot{\mathrm{P}}\mathrm{h} = 0{,}003$ und $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g} = 0{,}001$.

(i) dito aus dem Wasserauszuge von (d) $= 0{,}046$, worin $\dot{\mathrm{M}}\mathrm{g} = 0{,}016$.

(k) Also $\mathrm{\ominus lAlk.} = 0{,}254 - (0{,}042 + 0{,}040 = 0{,}082) = 0{,}172$ Grm.

II. Rückstand der ganzen Asche.

(a) $\dddot{\mathrm{Si}}$ und Sand $= 1{,}374$ Grm.

(b) $\dddot{\mathrm{Si}} = 1{,}297$ Grm.

III. Wasserauszug $= 67{,}04$ Grm.

A. 1. Hälfte $= 29{,}68$ Grm.

(a) $\dddot{\mathrm{Si}} = 0{,}032$ Grm.

(b) $\mathrm{\ominus lAg} = 0{,}001$.

(c) $\dddot{\mathrm{S}}\dot{\mathrm{B}}\mathrm{a} = 0{,}115$, worin $\dddot{\mathrm{S}} = 0{,}039$, also in $1{,}262 = 0{,}102$ und $\dddot{\mathrm{S}}\dot{\mathrm{K}}\mathrm{a} = 0{,}222$.

B. 2. Hälfte $= 37{,}360$ Grm.

(a) $\dddot{\mathrm{Si}} = 0{,}127$.

(b) $\mathrm{\ominus lAlk.} = 0{,}607$, also im Ganzen $= 1{,}090 + 0{,}172 = 1{,}262$ Grm.

(c) Von $0{,}204$ $\mathrm{\ominus lAlk.}$ erhalten an $\mathrm{\ominus lKa}$, $\mathrm{\ominus l_2Pt} = 0{,}558$, worin $\mathrm{\ominus lKa} = 0{,}170$, also $\mathrm{\ominus lNa} = 0{,}034$ und in $1{,}262 = 0{,}210$, worin $\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a} = 0{,}111$ und $\ddot{\mathrm{C}}\dot{\mathrm{N}}\mathrm{a} = 0{,}190$ Grm.

(d) $\mathrm{\ominus lKa} = 1{,}262 - (0{,}210 + 0{,}222 = 0{,}432) = 0{,}830$, worin $\dot{\mathrm{K}}\mathrm{a} = 0{,}524$ und $\ddot{\mathrm{C}}\dot{\mathrm{K}}\mathrm{a} = 0{,}769$ ($\ddot{\mathrm{C}} = 0{,}245$ Grm.).

	Grm.		p C.
Kalkerde	0,183	=	5,79
Magnesia	0,050	=	1,58
Kali	0,644	=	20,36
Natron	0,111	=	3,51
Schwefelsäure	0,102	=	3,22
Phosphorsäure	0,122	=	3,86
Kohlensäure	0,451	=	14,26
Kieselsäure	1,500	=	47,42
	3,163		100,00.

A. Analyse der Asche des Spergelheues.

Die Spergelpflanzen wurden, wie früher beschrieben worden ist, auf einem völlig humusfreien Kiesboden gezogen, welchem Holzasche *und ausserdem* einzelne besondere Mineralsalze in

verschiedenen Quantitäten zugesetzt worden waren. Die Ernteergebnisse sind bereits ausführlich erörtert worden und haben sich auf den verschiedenen Versuchsbeeten, je nach der Beschaffenheit der im Boden vorhandenen Mineralstoffe und nach deren Mengenverhältnissen mehr oder weniger günstig herausgestellt. Die folgenden Aschenanalysen werden zeigen, ob die im Gewichte der Ernte ausgesprochenen hindernden oder fördernden Einflüsse auch in der quantitativen Zusammensetzung der Asche wesentliche Aenderungen bewirkt haben. Es wurden zu diesem Behufe die reifen Pflanzen mit ihren Wurzeln aus dem Boden herausgezogen, die Wurzeln in destillirtem Wasser sorgfältig abgespült und hierdurch so weit wie möglich von dem noch anhängenden feinen Sande befreit. Zunächst bestimmte ich in einer kleineren Quantität die Menge des noch in der lufttrockenen Substanz zurückgehaltenen Wassers und die Asche in der bei reichlich 100° völlig vom Vegetationswasser befreiten Substanz. Es ist ferner noch zu bemerken, dass diese Versuche, wie auch die folgenden ausführlichen Aschenanalysen sich auf die ganze Pflanze beziehen, mit alleiniger Ausnahme der Samenkörner, welche vor dem Verbrennen und vor der Untersuchung abgesondert worden waren; sonst aber sind alle und jegliche Theile der Pflanze auf das Sorgfältigste gesammelt und namentlich auch sämmtliche Samenkapseln und überhaupt die ganze Spreu mit den eigentlichen Stengeln und Wurzeln, überhaupt mit dem Spergelheu vermischt und in dieser Mischung der Analyse unterworfen worden. Die Prüfung auf den Wassergehalt der lufttrockenen und die Aschenquantität der wasserfreien Substanz wurde auf sämmtliche 12 No. der betreffenden Versuche ausgedehnt und lieferte die folgenden Resultate:

	Lufttrockene Substanz.	Wasser in d. lufttrockn. Substanz		Asche in d. wasserfreien Substanz	
	Grm.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
No. I.	1,372	0,151	= 11,00	0,109	= 8,98
„ II.	1,520	6,155	= 10,19	0,115	= 8,43
„ III.	1,273	0,135	= 10,60	0,105	= 9,22
„ IV.	1,350	0,155	= 11,48	0,113	= 9,45
„ V.	1,740	0,197	= 11.32	0,130	= 8,43
„ VI	1,769	0,206	= 11,64	0,138	= 8,83
„ VII.	1,192	0,102	= 8,56	0,103	= 9,45
„ VIII.	1,468	0,133	= 9,06	0,131	= 9,81
„ IX.	1,030	0,117	= 11,36	0,084	= 9,20
„ X	1,386	0,153	= 11,04	0,108	= 8,75
„ XI.	1,313	0,147	= 11,19	0,107	= 9.18
„ XII.	1,530	0,161	= 10,52	0,132	= 8,98

Im Mittel sind in der lufttrocknen Substanz noch 10,66 p. C. Wasser enthalten und in der wasserfreien Substanz 9,06 p. C. Asche.

Von den 12 verschiedenen Ernteerträgen wurden 7 vollständig verbrannt zum Zweck der genaueren Untersuchung und zwar geschah die Verbrennung in der Muffel des Erdmann'schen Ofens auf die Weise, dass die ganze vorher sorgfältig getrocknete und genau gewogene Substanz in einer Porcellanschale der allmählichen Verkohlung und Verbrennung unterworfen wurde und zwar ohne dass eine Spur der vorhandenen Mineralstoffe der quantitativen Bestimmung entgehen konnte. Es wurde also hierdurch möglich, für die directe Bestimmung der Aschenprocente in der Analyse der ganzen Asche eine sehr sichere und zuverlässige Controle zu erlangen, indem die Summe der gefundenen Quantitäten der einzelnen Bestandtheile die Aschenmenge in der zur Verbrennung verwendeten vegetabilischen Substanz angab. Der Aschengehalt wurde nach dieser Methode aus 7 verschiedenen Analysen folgendermassen gefunden.

	Wasserfreie Substanz. Grm.	Aschengehalt. Grm.		p. C.
No. I.	15,189	1,493	=	9,83
„ II.	15,850	1,620	=	10,22
„ IV.	15,150	1,549	=	10,22
„ VII.	12,230	1,195	=	9,77
„ VIII.	20,780	2,172	=	10,42
„ X.	10,930	1,087	=	9,95
„ XII.	28,190	2,784	=	9,87.

Ihr Mittel = 10,04 p. C. Asche.

Man bemerkt hier überall eine Zunahme des Aschengehalts um 1 p. C. gegen die vorher angeführten Bestimmungen und zwar ist dieses die einfache Folge davon, dass hier die einem Gehalte von durchschnittlich 9 p. C. Magnesia in 100 Theilen der Asche entsprechende Kohlensäure zugerechnet worden ist, während diese bei der directen Bestimmung in der Rothglühhitze ausgetrieben worden ist und also auch zu einer scheinbaren Verminderung der Aschenmenge Veranlassung geben musste. Zugleich ergiebt sich, dass bei der letzteren indirecten Bestimmung des Aschengehaltes die Uebereinstimmung in den einzelnen Versuchen noch beträchtlich grösser ist, als bei der directen Prüfung, eine Thatsache, aus welcher man schon eine Garantie für die Genauigkeit der Analysen selbst herzuleiten wohl

berechtigt ist. Die Abweichung nämlich von der mittleren Zahl 10 ist überaus gering und beträgt kaum $\frac{1}{4}$ p. C. und man kann schon hieraus mit Wahrscheinlichkeit schliessen, dass auch in den quantitativen Verhältnissen der einzelnen Aschenbestandtheile nur sehr geringe Schwankungen vorhanden sein werden, eine Vermuthung, welche allerdings durch die im Folgenden zusammengestellten unmittelbaren und auf Procente berechneten Ergebnisse der Analyse Bestätigung findet. Es sind hier wegen der besseren Orientirung die den einzelnen Versuchsbeeten zugesetzten Mineralsubstanzen bei den verschiedenen Analysen nach ihren Mengenverhältnissen angeführt worden.

	No. I. 1 Pfd. Holzasche u. 32 Grm. kohlensaures Kali.			No. II. $\frac{1}{4}$ Pfd. Holzasche u. 8 Grm. kohlensaures Kali.		
	Grm.		p. C.	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,216	=	14,46	0,232	=	14,32
Magnesia	0,1325	=	8,88	0,149	=	9,20
Kali	0,390	=	26,12	0,394	=	24,32
Natron	0,017	=	1,14	0,020	=	1,23
Chlornatrium	0,133	=	8,90	0,168	=	10,37
Schwefelsäure	0,026	=	1,79	0,031	=	1,90
Phosphorsäure	0,1525	=	10,20	0,170	=	10,50
Kohlensäure	0,409	=	27,38	0,438	=	27,04
Kieselsäure	0,017	=	1,14	0,018	=	1,12
	1,493		100,00	1,620		100,00.

	No. IV. $\frac{1}{2}$ Pfd. Asche und 80 Grm. kohlensaures Natron.			No. VII. $\frac{1}{2}$ Pfd Asche und 32 Grm. kohlensaure Magnesia.			No. VIII. Ohne allen Zusatz.		
	Grm.		p. C.	Grm.		p. C.	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,225	=	14,53	0,168	=	14,06	0,284	=	13,09
Magnesia	0,149	=	9,62	0,115	=	9,62	0,172	=	7,93
Kali	0,396	=	25,56	0,304	=	25,44	0,616	=	28,28
Natron	0,010	=	0,64	—	=	—	0,022	=	1,01
Chlornatrium	0,132	=	8,52	0,133	=	11,12	0,214	=	9,99
Schwefelsäure	0,040	=	2,58	0,025	=	2,10	0,065	=	3,00
Phosphorsäure	0,179	=	11,56	0,127	=	10,63	0,253	=	11,66
Kohlensäure	0,402	=	25,95	0,309	=	25,86	0,525	=	24,20
Kieselsäure	0,016	=	1,04	0,014	=	1,17	0,021	=	0,96
	1,549		100,00	1,195		100,00	2,172		100,00.

	No. X. ½ Pfd. Asche u. 96 Grm. Chlornatrium. Grm.		p. C.	No. XII ½ Pfd. Asche mit Schwefel- und Salzsäure gesättigt; 10 Grm. Kochsalz, 10 Grm. kohlens. Kali und 10 Grm. Salmiak. Grm.		p. C.	Mittel aus allen Analysen. p. C.
Kalkerde	0,150	=	13,80	0,418	=	15,01	14,18
Magnesia	0,1065	=	9,79	0,212	=	7,62	8,95
Kali	0,278	=	25,58	0,726	=	26,08	25,80
Natron	0,012	=	1,11	0,033	=	1,18	0,90
Chlornatrium	0,092	=	8,47	0,262	=	9,41	9,55
Schwefelsäure	0,029	=	2,66	0,109	=	3,92	2,56
Phosphorsäure	0,1145	=	10,53	0,316	=	11,35	10,92
Kohlensäure	0,292	=	26,86	0,682	=	24.49	26.06
Kieselsäure	0,013	=	1,20	0,026	=	0.94	1,08
	1,087		100,00	2,784		100,00	100,00.

Die Uebereinstimmung sämmtlicher Analysen ist gewiss gross und man könnte, wenn diese Untersuchungen isolirt daständen, zu dem unrichtigen Schlusse verleitet werden, dass überall die Zusammensetzung der Asche einer Pflanzensubstanz constant sei und die bisher so vielfach gefundenen Abweichungen nur von analytischen Fehlern und dem angewendeten mangelhaften Material herrührten. Dass aber wirklich Schwankungen vorhanden sein können, wird auch durch meine ferneren weiter unten mitgetheilten Untersuchungen aufs Neue bestätigt werden. So viel scheint aber schon aus den hier zusammengestellten Aschenanalysen des Spergelheus sich zu ergeben, dass die Pflanze keineswegs mit grosser Leichtigkeit jede beliebige auflösliche Mineralsubstanz und in beliebiger Menge in sich aufnimmt, sondern dass im Gegentheil die Zellenmembran der Wurzel mit nicht geringer Beständigkeit nur diejenigen Stoffe und in den Verhältnissen hindurch lässt, welche der Natur der betreffenden Pflanze am meisten zusagen, und dass wenigstens durchaus nicht von einer willkürlichen Vertretung der Pflanzenbasen innerhalb nur einigermassen weiter Grenzen die Rede sein kann. Wir sehen schon hier, dass eine entschiedene Wirkung der im Boden vorhandenen auflöslichen Mineralstoffe, hemmend oder fördernd für die Vegetation eintreten kann, ohne dass in der quantitativen Zusammensetzung der Asche irgend wie eine wesentliche Modification zu bemerken wäre. Vergleicht man z. B. die Ernteerträge von No. I., X. und XII., so findet man hier folgende Verhältnisse: 26,40; 19,39 und 45,80 oder 1 : 0,73 : 1,74 und dennoch unter den relativen Verhältnissen

der einzelnen Aschenbestandtheile so geringe Schwankungen; die absolute Menge derselben nimmt vielmehr gleichmässig zu oder ab mit der Vergrösserung oder Verminderung der vegetabilischen Masse. Ungeachtet aber im Ganzen die Zusammensetzung der Asche dieselbe geblieben ist unter dem Einfluss der verschiedenen Salze, so sind doch wirklich geringe Schwankungen in den Mengenverhältnissen einzelner Bestandtheile vorhanden, Schwankungen, welche nicht allein der in Anwendung gebrachten analytischen Methode oder der Ausführung derselben zugeschrieben werden können, und die in der folgenden Uebersicht der für sich auf 100 Theile berechneten auflöslichen und unlöslichen Stoffe deutlicher und bestimmter hervortreten.

A. In Wasser unlösliche Bestandtheile.

	I.	II.	IV.	VII.	VIII.	X.	XII.	Mittel. p. C.
Kalkerde	28,91	28,09	28,09	27,77	28,72	27,13	30,94	28,66
Magnesia	17,74	18,04	18,61	19,00	17,59	19,26	15,74	17,90
Phosphorsäure	20,41	20,58	22,34	21,00	25,58	20,70	23,39	22,00
Kohlensäure	30,66	31,12	28,96	29,92	25,99	30,56	28,05	29,28
Kieselsäure	2,28	2,17	2,00	2,31	2,12	2,35	1,90	2,16
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

B. In Wasser auflösliche Bestandtheile.

	I.	II.	IV.	VII.	VIII.	X.	XII.	Mittel.
Chlornatrium	17,84	21,16	17,65	22,54	18,11	17,23	18,28	18,98
Natron	2,28	2,52	1,34	—	1,86	2,25	2,30	1,79
Kali	52,27	49,62	52,94	51,53	52,02	52,06	50,66	51,59
Schwefelsäure	3,48	3,90	5,35	4,24	5,48	5,43	7,61	5,08
Kohlensäure	24,13	22,80	22,72	21,69	22,43	23,03	21,15	22,56
	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

C. Verhältniss der in Wasser unlöslichen und auflöslichen Bestandtheile.

	I.	I. p. C.	II.	II. p. C.	IV.	IV. p. C.
In Wasser unlösl. Theile	0,747	= 50,03	0,826	= 50,98	0,801	= 51,71
In Wasser auflösl. Theile	0,746	= 49,97	0,794	= 49,02	0,748	= 48,29
	1,493	100,00	1,620	100,00	1,549	100,00

	VII.	VII. p. C.	VIII.	VIII. p. C.
In Wasser unlösliche Theile	0,605	= 50,59	0,989	= 46,00
In Wasser auflösliche Theile	0,590	= 49,41	2,183	= 54,00
	1,195	100,00	2,172	100,00

	X.	X. p. C.	XII.	XII. p. C.	Mittel. p. C.
In Wasser unlösliche Theile	0,553	= 50,87	1,351	= 48,53	49,82
In Wasser auflösliche Theile	0,534	= 49,13	1,433	— 51,47	50,18
	1,087	100,00	2,784	100,00	100,00

Wenn wir die Ursachen der vorhandenen geringen Schwankungen etwas näher beleuchten, so werden wir dieselben hier, wie überall bei ähnlichen Untersuchungen, theils und besonders allerdings in den modificirend einwirkenden Bestandtheilen des Bodens finden, theils aber auch in der nicht ganz vollkommnen Gleichförmigkeit des angewendeten Materials und theils endlich auch in den Fehlern, welche unvermeidlich die Analyse und deren Ausführung begleiten. Die Kalkerde zeigt nur in No. XII. eine einigermassen bemerkenswerthe Abweichung von dem Normalgehalte der Asche an dieser Substanz; die hier eingetretene Zunahme findet ihre einfache und ungezwungene Erklärung in der Gegenwart von einer sehr grossen Quantität an Gips und Chlorcalcium, also leicht auflöslicher Kalksalze in dem Boden des betreffenden Versuchsbeetes. Interessant ist es ferner, dass überall den Schwankungen in dem Gehalte der Kalkerde entgegengesetzte Schwankungen bei der Magnesia entsprechen, so dass die Gesammtmenge beider Stoffe stets unverändert dieselbe bleibt, nämlich bei den einzelnen Analysen in der obigen Reihenfolge: 46,65; 46,13; 46,70; 46,77; 46,31; 46,39; 46,64 und 46,54 p. C., eine Uebereinstimmung, welche nichts zu wünschen übrig lässt und die in der That die Behauptung von einer wirklich aber nur innerhalb sehr enger Grenzen, statthabenden gegenseitigen Vertretung beider Stoffe in der Pflanzenasche bestätigt. Die Zunahme des Gehaltes an Magnesia in der Spergelpflanze scheint mit einer Hemmung in der Entwickelung derselben verbunden zu sein, wenigstens bemerkt man auf den Versuchsbeeten No. VII. und No. X. entschieden die geringste Entwickelung an vegetabilischer Substanz und in der Asche der letzteren zugleich verhältnissmässig die grösste Menge der Magnesia. Die kohlensaure Magnesia hat sich hier für die Spergelpflanze durchaus nicht als ein gutes Düngmittel gezeigt, ungeachtet doch dieses Gewächs schon unter ganz normalen Verhältnissen einen im Vergleich zu anderen Pflanzen sogar bedeutenden Gehalt an diesem Mineralstoffe zeigt. Man sieht also, dass man sich wohl hüten muss, aus der Zusammensetzung der Asche sofort und direct Schlüsse zu ziehen hinsichtlich der Beschaffenheit und der Bestandtheile des Düngmittels, welches einer bestimmten Pflanze gerade besonders zusagen soll. Es müssen noch erst unendlich viele Versuche und Untersuchungen

mit der nöthigen Sorgfalt ausgeführt werden, ehe dergleichen Schlüsse für die Praxis des Ackerbaues irgend eine Bedeutung gewinnen können.

Die Phosphorsäure zeigt ebenfalls nicht ganz unbedeutende Schwankungen, deren Ursache ich zum Theil in der Beschaffenheit der vegetabilischen Substanz selbst suchen möchte. Es ist hier die Asche einer ganzen Pflanze mit Wurzeln, Stengeln, Blättern und Samenhüllen untersucht worden; jeder dieser einzelnen Pflanzentheile muss mehr oder weniger beträchtliche Verschiedenheiten in der Zusammensetzung seiner Asche aufzuzeigen haben, und also unter den Mengenverhältnissen der Bestandtheile der Gesammtasche Schwankungen erzeugen, wenn dieser Pflanzentheil je nach den Umständen in grösserer oder geringerer Vollkommenheit ausgebildet worden ist. Freilich ist der Spergel eine Pflanze, welche ihrer ganzen Structur nach in dem gegenseitigen Verhältniss der einzelnen Organe nur geringe Modificationen zu erleiden scheint und eben deswegen zu Untersuchungen, wie die vorliegenden, ein ganz besonders geeignetes Material zu liefern im Stande war; eine völlig übereinstimmende Beschaffenheit zu erreichen ist aber auch hier nicht möglich. Schon bei dem Herausnehmen der Pflanzen aus dem Boden können einzelne Wurzeln abbrechen und verloren gehen und ganz besonders ist auch die Ausbildung der Blüthen, Samenkörner und somit auch der Samenkapseln durchaus nicht allenthalben dieselbe, wie schon aus dem in der früheren Abhandlung mitgetheilten Verhältniss des Gewichtes der Samenkörner zu dem Heu und der Spreu deutlich genug hervorgeht, indem hier die Schwankungen in den einzelnen Fällen von 1 : 2 bis zu 1 : 3 wirklich vorhanden sind. Man bemerkt unter den Aschenbestandtheilen namentlich in No. VIII. und XII. die grösste Menge der Phosphorsäure und auch gerade hier ist das Verhältniss der Körner zum Heu für die ersteren besonders ungünstig, nämlich bei No. VIII. = 2 : 5,50 und bei No. XII. = 2 : 5,18. Es liegt daher die Vermuthung nahe, dass die in dem Kraute der Pflanze gefundene grössere Menge an Phosphorsäure mit der geringeren Ausbildung der Körner im Zusammenhange steht, so dass ein Theil der eigentlich für die Entwickelung der Samen bestimmten Menge der Phosphorsäure unverarbeitet in den übrigen Theilen der Pflanze zurückgeblieben ist. In No. X.

bemerkt man freilich keine Zunahme im Phosphorsäuregehalt, ungeachtet auch hier das Verhältniss zwischen Körnern und Heu für die ersteren ein ungünstiges, nämlich = 2 : 5,76 ist; man muss aber nicht ausser Acht lassen, dass auf No. X. die ganze Entwickelung der Pflanze eine gestörte war und dass bei einer Verminderung der ganzen vegetabilischen Substanz andere Verhältnisse eintreten können und müssen, als bei einer vollkommenen Entwickelung der Pflanze, ungeachtet das Verhältniss zwischen Körnern und Kraut ein gleiches ist. Hiermit im Zusammenhange nämlich steht die Thatsache, dass bei den auf den Versuchsbeeten No. VIII. und XII. gewachsenen Pflanzen trotz einer sehr üppigen Entfaltung von Blüthen, dennoch verhältnissmässig wenige Körner zur völligen Ausbildung gelangt waren, es zeigten sich hier nämlich viele taube Samenkapseln und leichte unvollkommene Körner, während auf No. X. von Anfang an eine geringere Tendenz zur Blüthen- und Samenbildung vorhanden war, die Samenkapseln aber, welche wirklich zur Entwickelung gelangten, enthielten auch vollkommene und keimungsfähige Körner. Ich darf hier endlich eine Ursache der gefundenen Schwankungen bei der Phosphorsäure und auch beim Kalke nicht verschweigen, die in der analytischen Methode selbst ihren Grund hat. Es ist nämlich schon angedeutet worden, dass der den Wurzeln anhängende eisenhaltige Sand ungeachtet aller Vorsicht nicht vollständig entfernt werden konnte und noch immer bei den Analysen der Spergelaschen eine Beimengung von sandigen Theilen gefunden wurde. In Folge dieser zufälligen Beimischung musste etwas Eisenoxyd mit aufgelöst und gleichzeitig mit dem phosphorsauren Kalke aus dem Säureauszuge niedergeschlagen werden, wie denn auch in der That dieser Niederschlag stets durch Eisenoxyd ein wenig gefärbt erschien. Ich glaubte hier nicht die Trennung der betreffenden Stoffe besonders vornehmen zu müssen, theils weil der möglicherweise hieraus entspringende Fehler auf zwei Bestandtheile, nämlich auf die Phosphorsäure und die Kalkerde sich vertheilte und deswegen sich dadurch für die einzelnen Stoffe vermindern musste, theils aber und besonders, weil dieser Fehler bei allen Analysen gleichzeitig auftrat und also um so weniger auf die Feststellung der gegenseitigen Verhältnisse aller hier untersuchten Pflanzenaschen, worauf es hier natürlich vorzugsweise nur

abgesehen war, einen störenden Einfluss zu äussern vermochte. In No. I. betrug dieser sandige Rückstand 0,344 Grm. bei einer Aschenmenge von 1,493 Grm., in No. VIII. 0,553 bei einer Aschenmenge von 2,172, in No. XII. 0,662 bei einer Aschenmenge von 2,784, überall also relativ dieselbe Quantität, nämlich ungefähr $\frac{1}{4}$ vom Gewichte der ganzen analysirten Asche. Es ist daher wohl anzunehmen, dass der hieraus entspringende Fehler bei allen Analysen der Spergelaschen fast genau dieselbe Höhe erreichen muss und daher auf die hier in Rede stehenden Schwankungen keinen bemerkenswerthen Einfluss geäussert hat.

Unter den in Wasser auflöslichen Bestandtheilen der Spergelaschen sind ebenfalls die Schwankungen nur höchst unbedeutend und zeigen sich vorzugsweise nur in dem überall sehr veränderlichen Chlor- und Schwefelsäuregehalte. Es ist auffallend, dass weder in No. X. noch in No. XII. eine Zunahme im Chlorgehalte eingetreten ist, da doch dem betreffenden Boden eine sehr bedeutende Menge von auflöslichen Chlorverbindungen zugesetzt worden war und man wegen der saftigen und weichfaserigen Beschaffenheit der ganzen Spergelpflanze gerade den Uebergang einer grösseren Menge des sonst so leicht von der Pflanze aufgenommenen Chlors hätte erwarten sollen. Die eingetretenen Veränderungen im Schwefelsäuregehalte sind nur in der Analyse No. XII. bemerkenswerth und hier deutlich in dem grossen Gehalt des Bodens an mehr oder weniger leicht löslichen schwefelsauren Mineralsalzen begründet. Eine Vertretung zwischen Natron und Kali findet, wie es scheint noch weniger als bei der Kalkerde und Magnesia statt, wenigstens steht die geringe Zunahme und Abnahme des Kaligehaltes nicht immer mit einer entgegengesetzten Veränderung in der Natronmenge in einem directen Zusammenhange. Wie wenig die Pflanze geneigt ist einen Ueberschuss von Natron in sich aufzunehmen, ergiebt sich auf das Deutlichste aus den Analysen No. IV. und X., wo trotz des grossen Natrongehaltes im Boden dennoch keineswegs eine Zunahme dieser Substanz in der Pflanzenasche beobachtet wird, sondern es scheint gerade im Gegentheil die Kalimenge, namentlich in No. IV., eine, wenn auch nur geringe Vergrösserung erlitten zu haben, eine gewiss auffallende Erscheinung,

welche weiter unten in anderen Beispielen noch deutlicher hervortreten wird.

Das Verhältniss der in Wasser unlöslichen und auflöslichen Aschenbestandtheile ist überall fast dasselbe, nämlich genau, wie 1 : 1; nur in den Analysen VIII. und XII. bemerkt man eine Zunahme der auflöslichen Stoffe, welche ohne Zweifel denselben Ursachen zuzuschreiben ist, die schon oben bei den Schwankungen in dem Phosphorsäuregehalte die nöthige Erwähnung gefunden haben. Mit der vorherrschenden Entwickelung der Stengel und Blätter ist auch die Menge der Kalisalze eine grössere geworden, da diese hier nicht ganz in dem Verhältnisse, wie in den übrigen Fällen, zur Bildung der Samenkörner haben verwendet werden können.

B. Analysen der Asche des Roggenstrohes.

Auf demselben kiesigen, humusfreien Boden, auf welchem die Spergelpflanzen zur Entwickelung gelangten, wurde auch Sommerroggen gezogen, welcher aber nicht ganz die völlige Reife erreichte. Das geerntete Stroh, nebst Aehren, Spreu und Wurzeln wurden der Untersuchung unterworfen, jedoch nur von 3 verschiedenen Versuchen, da aus diesen Analysen sich schon ergab, dass eine weitere Prüfung dieses Materiales nur geringes Interesse würde darbieten können.

Die directen Bestimmungen des hygroskopischen Wassers und der Aschenprocente in dem Sommerroggen (Spreu, Aehren, Stroh und Wurzeln zusammengenommen) gab folgende Resultate:

		Lufttrockne Substanz.	Hygroskopisches Wasser in d. lufttr. Substanz.		Aschenprocente in der wasserfreien Substanz.	
		Grm.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
No. I.	In	1,347	0,195	= 14,48	0,083	= 7,20
„ VII.	„	2,212	0,269	= 12,15	0,113	= 5,84
„ XII.	„	1,538	0,202	= 13,13	0,079	= 5,91

Die Aschenprocente sind nicht übereinstimmend mit den auf indirectem Wege aus den Analysen berechneten; die letzteren sind nämlich:

		Wasserfreie Substanz.	Aschenprocente.	
		Grm.	Grm.	p. C.
No. I.	In	26,880	1,656	= 6,16
„ VII.	„	28,266	1,334	= 4,72
„ XII.	„	40,467	1,971	= 4,87

In den letzteren Bestimmungen bemerkt man überall den Aschengehalt um reichlich 1 p. C. niedriger, als in den zuerst angeführten, obgleich man im Gegentheil ein umgekehrtes Verhältniss hätte erwarten sollen, da doch die Kohlensäure, welche bei der Analyse berechnet worden ist, unter dem Einfluss der starken Glühhitze und bei Gegenwart von einer grossen Menge Kieselsäure in den directen Bestimmungen vollständig sich hat verflüchtigen müssen. Die Erscheinung erklärt sich aber ganz einfach daraus, dass bei der directen Bestimmung eine Vergrösserung des Aschengehaltes eingetreten ist in Folge der ungleichen Gewichtsverhältnisse in den einzelnen Organe der Pflanze. Bekanntlich ist der Aschengehalt in den oberen Theilen der Getreidearten und ganz besonders in den Aehren weit grösser als in dem eigentlichen Stroh und den Wurzeln. Wenn also bei einer so geringen Quantität der vegetabilischen Masse wie 1 bis 2 Grm., welche hier zur directen Bestimmung des Aschengehaltes verwendet wurden, nur eine einzige Aehre verhältnissmässig zu viel genommen wurde, so musste dies schon eine merkliche Erhöhung des Aschengehaltes verursachen. Ohne allen Zweifel ist wirklich im Verhältniss zu dem eigentlichen Stroh in den vorliegenden Bestimmungen zu viel an Spreu und Aehren beigemengt worden, da nicht die Vorsicht beobachtet wurde, ganze Pflanzen mit allen ihren Theilen zu verbrennen, sondern die einzelnen Theile vor der Verbrennung getrennt worden waren und erst behufs derselben in nicht genau zu controlirender Quantität wiederum mit einander vermischt wurden. Auf die analytischen Resultate kann aber dieses gestörte Verhältniss im Gewichte der einzelnen Theile durchaus keinen nur einigermassen bedeutenden Einfluss ausgeübt haben, weil für die Analyse weit grössere Mengen verwendet wurden und hierdurch nothwendig die Bedeutung der abweichenden Zusammensetzung der Spreu- und Aehrenasche eine fast verschwindende werden musste. In der frischen lufttrockenen Substanz verhielt sich nämlich das Gewicht des Strohes und der Wurzeln zu dem Gewichte der Spreu und der Aehren bei No. I. = 12 : 1, bei No. VII. ebenfalls = 12 : 1 und bei No. XII. = 15 : 1, ein Verhältniss, welches durch die Wegnahme der zur directen Aschenbestimmung verwendeten Substanz zu Gunsten des Strohes sich noch vergrössern musste.

Dass aber in der That die gefundenen Differenzen den hier angedeuteten Ursachen zugeschrieben werden müssen, ergiebt sich mit völliger Gewissheit aus den folgenden Versuchen, die mit einigen unter natürlichen Bodenverhältnissen auf dem Felde gewachsenen Pflanzen des Winterroggens ausgeführt wurden. Die Pflanzen waren sehr schön und vollkommen in allen ihren Theilen ausgebildet, hatten sich stark bestockt und zeigten in ihren einzelnen Theilen folgende Gewichtsverhältnisse:

	Grm.
Lufttrockenes Stroh	22,823
Lufttrockene Spreu und Aehren	3,433
Lufttrockene Wurzeln u. Stoppeln	4,101
Lufttrockene Körner	13,905
	44,262.

In diesen Substanzen waren an hygroskopischem Wasser und an Asche enthalten:

	Luftrockne Substanz.	Wassergehalt in der lufttrocknen Substanz.		Aschenmenge in der wasserfreien Substanz.	
	Grm.	Grm.	p. C.		p. C.
Aehren und Spreu in	0.828	0,104	= 12,56	0,080	= 11,05
Stroh in	1,523	0,210	= 13,78	0,058	= 4,42
Wurzeln u. Stoppeln in	1,292	0,178	= 13,78	0,055	= 4,93

Hieraus berechnet sich als Aschengehalt in der einer ausführlichen Analyse unterworfenen vegetabilischen Substanz:

In	2,278	Grm. wasserfreien	Aehren und Spreu	0,249	Grm. Asche
„	18,371	„ „	Stroh	0,819	„ „
„	2,421	„ „	Wurzeln u. Stoppeln	0,119	„ „
Also in	23,070	Grm. wasserfreier	Substanz	1,187	Grm. Asche
		oder 5,14 p. C.			

Die wirkliche Analyse lieferte aber als Gesammtmenge der Asche 1,304 Grm., welche 5,81 p. C. geben, also eine Gewichtszunahme, die der bei der Analyse in Rechnung gebrachten Kohlensäure fast absolut genau entspricht. Hier, wie überall sind die aus der Analyse berechneten Aschenprocente die richtigeren und weit genauer, als die aus den directen Bestimmungen hervorgegangenen Resultate.

In sämmtlichen in dieser Abhandlung mitgetheilten Analysen der Strohaschen verschiedener Getreidearten bemerkt man eine nicht unbedeutende Menge Kohlensäure aufgeführt, welche im Durchschnitt 13 bis 15 p. C. der ganzen Aschenquantität, unter gewissen Umständen noch mehr beträgt, während alle bisher veröffentlichten Untersuchungen derselben Pflanzensubstanz

keine Spur von Kohlensäure in deren Asche angeben. Wenn man eine sehr kieselsäurehaltige Pflanzensubstanz bei starker Glühhitze verbrennt, so kann die so erhaltene Asche aus leicht begreiflichen Ursachen in der That keine Spur von Kohlensäure enthalten, wenn man dagegen, wie es hier geschehen ist, dieselbe Substanz bei möglichst niedriger Temperatur verkohlt, die Kohle mit Wasser auszieht und die durch Eindampfen concentrirte Flüssigkeit mit einer Säure versetzt, so wird man stets die Entweichung einer nicht unbedeutenden Quantität an Kohlensäure wahrnehmen, zum Beweise, dass dieselbe in der Asche, in ihrem normalen Zustande wirklich vorhanden ist. Die Kieselsäure ist bekanntlich in der völlig ausgebildeten Pflanze bei weitem zum grössten Theile, wahrscheinlich vollständig im freien ungebundenen und ausgeschiedenen Zustande zugegen und selbst wenn auch wirklich eine kleine Menge derselben in Verbindung mit Kali vorhanden sein sollte, so würde doch die Quantität dieser Verbindung auf keinerlei Weise näher zu bestimmen sein. Es muss daher, um Analysen einer und derselben Pflanzensubstanz in ihren Resultaten übersichtlich und vergleichbar zu machen, die Annahme von einem völlig freien und ungebundenen Zustande der Kieselsäure überall festgehalten werden, woraus sich dann von selbst ergiebt, dass ein Theil der vorhandenen Mineralbasen in der Asche als an Kohlensäure gebunden zu betrachten ist, deren Menge jedoch weder aus der verkohlten noch aus der vollständig verbrannten Substanz durch directe Bestimmung, sondern nur durch Rechnung gefunden werden kann.

Von der Asche des auf humusfreiem Boden gewachsenen Sommerroggens sind drei Analysen ausgeführt worden.

	No. I. 1 Pfd. Holzasche u. 32 Grm. kohlensaures Kali.		No. VII. ½ Pfd Asche und 32 Grm. kohlens. Magnesia.		No. XII. ½ Pfd. Asche mit Schwefelsäure u. Salzsäure gesättigt, etc.	
	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
Kalkerde	0,115 =	6,93	0,117 =	8,77	0,144 =	7,31
Magnesia	0,035 =	2,18	0,035 =	2,62	0,046 =	2.33
Kali	0,314 =	18,95	0,284 =	21,30	0,404 =	20.49
Schwefelsäure	0,028 =	1,68	0,035 =	2,61	0,043 =	2,18
Phosphorsäure	0,085 =	5,13	0,084 =	6,30	1,104 =	5,28
Kohlensäure	0,213 =	12,85	0,199 =	14,92	0,264 =	13,40
Kieselsäure	0,866 =	52.28	0,580 =	43,48	0.966 =	49.01
	1,656	100,00	1,334	100,00	1,971	100.00.

Zur Vergleichung mag eine Analyse des Strohes vom Winterroggen dienen:

	Grm.		p. C.
Kalkerde	0,069	=	5,15
Magnesia	0,023	=	1,71
Kali	0,249	=	18,58
Natron	0,020	=	1,42
Schwefelsäure	0,032	=	2,39
Phosphorsäure	0,036	=	2,68
Kohlensäure	0,177	=	13,20
Kieselsäure	0,734	=	54,80
	1,340		100,00.

Man sieht augenblicklich, dass die vorhandenen Schwankungen vorzugsweise die Kieselsäure betreffen; um über das Verhalten der übrigen Bestandtheile eine deutliche Uebersicht zu gewinnen, ist es erforderlich, diese nach Abzug der Kieselsäure für sich auf 100 Theile zu berechnen.

	Sommerroggen.			Winterroggen.
	I.	VII.	XII.	p. C.
Kalkerde	14,56	15,52	14,35	11,38
Magnesia	4,43	4,64	4,59	3,80
Kali	39,74	37,66	40,13	41,09
Natron	—	—	—	3,30
Schwefelsäure	3,55	4,65	4,29	5,28
Phosphorsäure	10,76	11,14	10,36	5,95
Kohlensäure	26,96	26,39	26,28	29,20
	100,00	100,00	100,00	100,00.
Aschenprocente nach Abzug d. Kieselsäure	2,92	2,67	2,48	2,63.

Diese Aschenprocente sind weit mehr unter einander übereinstimmend, als die oben angeführten, aus den Analysen unmittelbar sich ergebenden Zahlenverhältnisse; immer aber bleibt es doch auffallend, dass No. I und XII im Aschengehalt noch beinahe um ½ p. C. von einander abweichen, ungeachtet die procentische Zusammensetzung, nach Abzug der Kieselsäure, vollkommen dieselbe ist. Diese Erscheinung beweist also, dass die absolute Aschenmenge einer Pflanzensubstanz sich ändern kann, ohne dass die gegenseitigen Verhältnisse in den einzelnen Mineralstoffen die geringste Modification erleiden, eine Thatsache, welche bereits aus früheren Untersuchungen mehrfach bekannt ist und ausser anderen auch aus den von mir mitgetheilten Analysen der unter verschiedenen Bodenverhältnissen gewachsenen Früchte des Rosskastanienbaums auf das Deutlichste sich ergeben hat.

Die Analyse des Sommerrogens No. VII zeigt von den beiden anderen in der procentischen Berechnung einige Abweichungen, welche aber auf das Vollkommenste wiederum verschwinden, sobald man den Gehalt der Asche an kohlensaurem Kali um einige wenige Procent vermehrt denkt; denn alle übrigen Bestandtheile sind im Verhältniss zu den beiden anderen Strohaschen ganz gleichmässig etwas zu hoch und würden sich in den Procenten durch die Zurechnung von etwa 5 p. C. kohlensaurem Kali ein wenig erniedrigen. Man könnte vermuthen, dass hier ein Verlust in der Analyse der gefundenen Abweichung zu Grunde liege, ich glaube jedoch nicht, dass diese Annahme zulässig sei, da diese Analyse mit gleicher Sorgfalt wie die übrigen ausgeführt worden ist und überhaupt die eingetretene Erscheinung keineswegs ohne Beispiel dasteht und hier um so leichter zu begreifen ist, da auch die so bedeutende Erniedrigung im Kieselsäuregehalte überhaupt ein eigenthümliches Verhalten in der Entwickelung der betreffenden Pflanzen anzudeuten scheint. Diese Abweichung in dem Gehalte an Kieselsäure, trotz der scheinbar ganz gleichförmigen Beschaffenheit des Bodens, beweist wie überaus leicht dieser Mineralkörper bedeutenden Schwankungen unterworfen ist und dass dieselben schon durch die geringste Einwirkung von Aussen her veranlasst werden können. In dem vorliegenden Falle ist z. B. durchaus nicht einzusehen, aus welchem Grunde die Kieselsäuremenge in der Asche der Roggenpflanze so beträchtlich abgenommen hat, da das Erntegewicht weder eine bedeutende Verminderung noch eine auffallende Vergrösserung im Vergleich zu den übrigen Versuchen zeigt; man kann hier, wie ich glaube, die Ursache der Erscheinung nur in dem Umstande suchen, dass durch die Gegenwart der kohlensauren Magnesia die obere Schicht des Bodens eine eigenthümliche Festigkeit annahm, indem dieselbe bei dem Austrocknen weniger den Zutritt der Luft gestattete, als dieses auf den übrigen Versuchsbeeten der Fall war; hierdurch ist wahrscheinlich ein wenn auch nicht bedeutendes Hinderniss im Wachsthum der Pflanze veranlasst worden, so dass die letztere zur Zeit der Ernte noch nicht ganz dieselbe Stufe der Entwickelung erlangt hatte, wie die Pflanzen der übrigen Versuche und aus diesem Grund auch eine verhältnissmässig geringere Quantität Kieselsäure im Vergleich zu den anderen Aschenbestandtheilen aufgenommen

worden war. Bemerkenswerth ist es, dass in No. XII unter dem Einfluss sehr bedeutender Quantitäten von auflöslichen Chlorverbindungen, dennoch ebensowenig wie auf den anderen Versuchsbeeten eine Spur von Chlor in die Pflanze übergegangen ist; auch bemerkt man in No. XII durchaus keine Zunahme an Schwefelsäure, wie sie doch allerdings hier zu erwarten gewesen wäre. Die Schwankungen sind überhaupt in den Aschenbestandtheilen des Roggenstrohs so verschwindend klein, dass es völlig unnöthig gewesen ist, auch das noch übrige Material einer genaueren Analyse zu unterwerfen.

Die Analyse der Strohasche des Winterroggens hat wie vorauszusehen war, eine relativ etwas grössere Kieselsäuremenge geliefert, als in dem Sommerroggen aufgefunden wurde; indessen ist dieser Gehalt noch um mehrere Procente niedriger, als die bisherigen Analysen der Asche des Roggenstrohs angeben. Die hier untersuchten Roggenpflanzen waren von vorzüglicher Vollkommenheit, hoch und kräftig gewachsen und hatten zahlreiche und schwere Körner ausgebildet; der Boden, von welchem dieselben entnommen waren, befand sich in guter Kraft und Cultur, war aber von ziemlich bindiger, thoniger und deshalb undurchlassender Beschaffenheit, arm an sandigen und kieseligen Beimengungen. Das schnelle und üppige Wachsthum der Pflanze und die Gegenwart von beträchtlichen Mengen auflöslicher Kalisalze im Boden ist stets bei allen Getreidearten mit einer entsprechenden Abnahme im Kieselsäuregehalte verbunden; diese Abnahme kann, wie schon der vorliegende Fall deutlich beweist, eintreten, ohne dass im Geringsten eine Störung im Wachsthum die Folge davon wäre, im Gegentheil ist jene Verminderung gerade die Folge von einer üppigeren und vollkommneren Ausbildung der Pflanze. Allerdings ist auch hier, wie überall, eine gewisse Grenze vorhanden, welche nicht überschritten werden darf und die für jede Pflanze, ja auch je nach den Umständen für eine und dieselbe Pflanze eine verschiedene sein mag; sinkt der Kieselsäuregehalt über diese Grenze hinunter, dann verliert der Halm seine Festigkeit und Elasticität, er lagert sich leicht am Boden hin und jetzt kann natürlich keine vollkommne Ausbildung der Körner und also der ganzen Pflanze mehr erfolgen.

Vergleicht man die Resultate der Analyse des Winterroggens mit denen der *Untersuchung* des Sommerroggens, so tritt au-

genblicklich die auffallende Abnahme im Phosphorsäuregehalte bei der ersteren Pflanze hervor. Es ist sehr leicht begreiflich, dass die Resultate der Aschenanalysen des Sommerroggens etwas anders und mit denen der Analyse des Winterroggens übereinstimmend ausgefallen wären, wenn der erstere seine völlige Ausbildung und Reife erlangt hätte und nicht im noch zum Theil grünen Zustande wäre eingeerntet worden. Alle Pflanzenstengel enthalten vor der völligen Ausbildung der Samenkörner eine beträchtlich grössere Quantität an Phosphorsäure in ihrer Asche als zur Zeit der Reife, und ganz besonders muss dieses bei den Getreidearten der Fall sein, indem hier ein verhältnissmässig so bedeutendes Gewicht an Körnern producirt und also auch weit mehr Phosphorsäure verwendet werden muss, als in anderen Pflanzen. Ausserdem kann auch der Umstand zu dem grösseren Gehalte an Phosphorsäure im Stroh des Sommerroggens beigetragen haben, weil unter den vorhandenen Bodenverhältnissen überhaupt eine geringere Tendenz zur Körnerbildung sich zeigte und also auch nicht so viel von der einmal in die Pflanze übergegangenen Phosphorsäure verarbeitet oder verwendet werden konnte; ob endlich auch die Gegenwart der grösseren Menge an phosphorsaurem Kalke im Boden, welche hier dem letzteren mit der Holzasche zugesetzt worden war, zur Erhöhung des Gehaltes der Pflanze an dieser Verbindung beigetragen hat, müssen erst fernere Untersuchungen ergeben. Wenn man in der Analyse des Sommerroggens No. XII ausser der Kieselsäure noch etwa 10 p. C. phosphorsauren Kalk in Abzug bringt, so erhält man folgende procentische Zusammensetzung:

	p. C.
Kalkerde	11,01
Magnesia	5,10
Kali	44,59
Schwefelsäure	4,77
Phosphorsäure	5,33
Kohlensäure	29,20
	100,00.

Die Uebereinstimmung mit der direct gefundenen Zusammensetzung der Strohasche des Winterroggens ist nunmehr absolut genau, zumal wenn man, wie es geschehen muss, die Alkalien einerseits und die alkalischen Erden andererseits zusammenfasst. Hinsichtlich des in der Analyse der Strohasche des Winterroggens aufgeführten Natrongehaltes muss ich die Ver-

muthung aussprechen, dass derselbe in Wirklichkeit wohl kaum vorhanden sein mag, sondern die Feststellung desselben wahrscheinlich einem kleinen Fehler in der Bestimmung des Kalis zuzuschreiben ist, da die Gegenwart des Natrons im Roggenstroh in anderen Fällen nicht nachgewiesen werden konnte und auch hier nur aus dem Verlust, also auf indirectem Wege aufgefunden wurde. Die Strohasche des Winterroggens hat ohne Zweifel, auf gleicher Stufe der Ausbildung, ganz dieselbe quantitative Zusammensetzung, wie die des Sommerroggens.

Alle die bisher mitgetheilten Analysen geben einen nur geringen Anhalt zur Beurtheilung der oft so beträchtlichen Schwankungen in den einzelnen Aschenbestandtheilen einer und derselben Pflanze. Trotzdem, dass dem hier benutzten Boden nicht unbedeutende Mengen von verschiedenartigen auflöslichen Mineralsalzen zugesetzt wurden, sind die aufgefundenen und nachgewiesenen Abweichungen in der Zusammensetzung der Aschen doch nur gering, und sie konnten in der That nur gering sein, weil die angewendeten Mineralstoffe unter den hier vorhandenen Umständen wohl kaum zu einer energischen Einwirkung gelangen konnten. Der humusfreie kiesige Boden nämlich musste eine sehr schleunige Vertheilung der in Wasser löslichen Substanzen bewirken und gestattete ausserdem, dass dieselben in den Untergrund sich hineinzogen, ja selbst, dass sie durch das Regenwasser leicht aus- und fortgewaschen wurden. Dieses Verhalten hatte dann allerdings die Folge, dass die betreffenden Salze sehr bald und fast vollständig aus dem Bereiche der Pflanzenwurzeln entfernt wurden und nun also natürlich auch nur eine geringe Wirkung auf die Aschenbestandtheile der ganzen Pflanze auszuüben vermochten. In einem gewöhnlichen fruchtbaren, humus- und lehmhaltigen Ackerboden tritt aber nach der Beimischung auflöslicher Mineralsalze ein ganz anderes Verhalten auf; hier äussert nämlich der Lehm sowohl als der Humus theils chemisch theils physikalisch einen mehr oder weniger bindenden Einfluss auf die Mineralsalze, wodurch das schnelle Niedersinken der letzteren in den Untergrund und vorzugsweise deren Auswaschen aus der Ackerkrume wesentlich verhindert wird; aus derselben Ursache kann man hier auch grössere Quantitäten des Mineralsalzes in Anwendung bringen, indem seine Leichtauflöslichkeit durch Humus und Lehm vermindert

wird, der Stoff selbst also auch auf die Pflanze nicht leicht einen zu starken Reiz ausüben kann. Die bleibende Gegenwart einer grösseren Quantität irgend eines bestimmten Stoffes muss aber auch eine grössere Modification in der Zusammensetzung der Pflanzenasche veranlassen. Die zur Lösung der hier vorliegenden Frage unternommenen Untersuchungen würden einen sehr geringen Werth haben, wenn dieselben nicht oder nicht vorzugsweise auf Pflanzen sich erstreckten, welche unter ganz normalen und naturgemässen Verhältnissen, nur unter dem gleichzeitigen Einfluss eines gewissen Mineralsalzes sich entwickelt hätten. Die bisher mitgetheilten Analysen sind sämmtlich nur als vorläufige und einleitende Versuche zu betrachten; die jetzt folgenden werden von höherer Bedeutung sein für die Beurtheilung der in den einzelnen Bestandtheilen der Pflanzenaschen so vielfach beobachteten Schwankungen und Abweichungen von einer mittleren normalen Zusammensetzung.

Die im Folgenden mitgetheilten Untersuchungen betreffen bis jetzt nur zwei verschiedene Pflanzen, nämlich den Buchweizen und die Gerste; sie sind aber ferner noch auf andere Gewächse und auf andere Verhältnisse auszudehnen. Die Nummern der Analysen beziehen sich auf die gleichen Nummern der Versuchsbeete, wie sie in meiner mehrfach hier erwähnten Abhandlung „über den Einfluss der Mineralsalze auf die Entwickelung der vegetabilischen Substanz" angeführt worden sind. Die Verkohlung und Verbrennung geschah auch hier im Erdmann'schen Muffelofen, jedoch konnten nicht aus der Analyse selbst die Aschenprocente berechnet werden, weil hier eine verhältnissmässig grosse Quantität an vegetabilischer Substanz der Untersuchung unterworfen oder doch für dieselbe vorbereitet wurde. Die directen Bestimmungen der Aschenprocente sind bei dem Stroh des Buchweizens und der Gerste noch nicht vorgenommen worden, sie werden aber noch mit einer grösseren Quantität, als wie gewöhnlich angewendet zu werden pflegt, ausgeführt und in der zweiten Abtheilung dieser Abhandlung nachträglich mitgetheilt werden.

C. Analysen der Asche des Buchweizenstrohs.

Behufs dieser Untersuchung wurde von dem betreffenden *Versuchsbeete* die ganze Ernte sorgfältig gesammelt, die Körner

und die Spreu von dem Stroh vollständig gesondert und ausserdem auch sämmtliche Blätter von den Stengeln entfernt; die letzteren wurden, nachdem sie von den Wurzeln getrennt worden waren, für sich allein der Analyse unterworfen. Nur auf diese Weise war es möglich eine durchaus gleichmässige Beschaffenheit des Materials hervorzubringen; die Blätter nämlich mussten entfernt werden, weil deren Gewichtsverhältniss zu den Stengeln in den einzelnen Versuchen ein ganz verschiedenes war, indem theils schon während des Wachsthums der Pflanze in dieser Hinsicht Abweichungen eintraten, besonders aber während des Trocknens der vegetabilischen Substanz an der Luft und bei der Sonderung der Körner von dem Stroh hier eine grössere oder geringere Menge an Blättern, als dort, verloren gegangen und abgefallen waren.

	No. I. Ohne Zusatz.		No. IV bis VII. Mit Kochsalz gedüngt.		No. XII. Mit Salpeter gedüngt.	
	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
Kalkerde	0,532 =	15,71	0,509 =	14,01	0,184 =	12,78
Magnesia	0,056 =	1,66	0,068 =	1,87	0,047 =	3,26
Kali	1,074 =	31,72	0,790 =	21,64	0,570 =	39,59
Chlorkalium	0,251 =	7,41	0,984 =	26,93	0,011 =	0,77
Chlornatrium	0,154 =	4,55	0,110 =	3,01	0,046 =	3,19
Schwefelsäure	0,158 =	4,67	0,102 =	2,81	0,039 =	2,71
Phosphorsäure	0,350 =	10,34	0,346 =	9,51	0,093 =	6,46
Kohlensäure	0,690 =	20,37	0,587 =	16,07	0,390 =	27,08
Kieselsäure	0,121 =	3,57	0,151 =	4,15	0,060 =	4,16
	3,386	100,00	3,647	100,00	1,440	100,00.

	No. XXV. Mit Pottasche gedüngt.		No XXXI. Mit Bittersalz gedüngt.		No. XL. Mit Kalk gedüngt.	
	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
Kalkerde	0,241 =	11,57	0,191 =	14,08	0,291 =	18,57
Magnesia	0,029 =	1,39	0,064 =	4,72	0,066 =	4,21
Kali	0,844 =	40,49	0,383 =	28,22	0,375 =	23,93
Chlorkalium	0,065 =	3,13	0,093 =	6,85	0,152 =	9,70
Chlornatrium	0,078 =	3,75	0,046 =	3,38	0,026 =	1,69
Schwefelsäure	0,090 =	4,32	0,096 =	7,08	0,055 =	3,51
Phosphorsäure	0,186 =	8,92	0,148 =	10,90	0,157 =	10,01
Kohlensäure	0,463 =	22,21	0,271 =	19,98	0,363 =	23,16
Kieselsäure	0,089 =	4,22	0,065 =	4,79	0,082 =	5,22
	2,085	100,00	1,357	100,00	1,567	100,00.

Die in diesen Analysen gefundenen Schwankungen in den Mengenverhältnissen der einzelnen Bestandtheile sind in der That sehr gross und werden kaum von irgend einer anderen Analysenreihe hinsichtlich einer und derselben Pflanzensubstanz über-

troffen. Der Kalk variirt von 11 bis 18 p. C., das Kali gar zwischen 20 und 40 p. C., das Chlorkalium von 1 bis 27 p. C., die Schwefelsäure von 2 bis 7 und die Phosphorsäure von 6 bis 11 p. C. Das Verhältniss der Körner zum Stroh war, den früheren Angaben zufolge, in den betreffenden Versuchen:

No. I.	IV bis VII.	XII.	XXV.	XXXI.	XL.
1 : 3,96;	1 : 5,35;	1 : 2,32;	1 : 3,79;	1 : 2,21;	1 : 1,83.

Man sieht augenblicklich, dass bei den einzelnen hier angeführten Analysen gewisse Aschenbestandtheile im Ueberschuss vorhanden sind und dass zu dieser vermehrten Aufnahme die dem Boden zugesetzten auflöslichen Mineralstoffe in directer oder indirecter Beziehung stehen; die übrigen Stoffe sind in ihren relativen Verhältnissen fast vollkommen unverändert geblieben. Betrachten wir hier zunächst die Zusammensetzung der untersuchten Aschensubstanzen, nachdem von den direct gefundenen Resultaten die im Ueberschuss aufgenommenen Verbindungen in einem entsprechenden Verhältniss in Abzug gebracht worden sind.

	No. I.	No. IV—VII. Nach Abzug von 0,647 Grm. ClKa.		No. XII. Nach Abzug von 0,140 Grm. $\ddot{C}\dot{K}a$.	
	p. C.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
Kalkerde	15,71	0,509 =	16,97	0,184 =	14,15
Magnesia	1,66	0,068 =	2,27	0,047 =	3,62
Kali	31,72	0,790 =	26,33	0,475 =	36,54
Chlorkalium	7,41	0,337 =	11,23	0,011 =	0,85
Chlornatrium	4,55	0,110 =	3,67	0,046 =	3,52
Schwefelsäure	4,67	0,102 =	3,40	0,039 =	3,00
Phosphorsäure	10,34	0,346 =	11,53	0,093 =	7,16
Kohlensäure	20,37	0,587 =	19,57	0,345 =	26,54
Kieselsäure	3,57	0,151 =	5,03	0,060 =	4,62
	100,00	3,000	100,00	1,300	100,00.

	No. XXV. Nach Abzug von 0,417 Grm. $\ddot{C}\dot{K}a$.		No. XXXI. Nach Abzug von 0,105 Grm. $\ddot{S}\dot{M}g$.		No. XL. Nach Abzug von 0,170 Grm. $\ddot{C}\dot{C}a$ u. 0,057 Grm. $\ddot{C}\dot{M}g$.	
	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
Kalkerde	0,241 =	14,45	0,191 =	15,26	0,196 =	14,63
Magnesia	0,029 =	1,74	0,029 =	2,32	0,039 =	2,80
Kali	0,559 =	33,54	0,383 =	30,59	0,375 =	28,00
Chlorkalium	0,065 =	3,90	0,093 =	7,43	0,152 =	11,34
Chlornatrium	0,078 =	4,68	0,046 =	3,67	0,026 =	1,94
Schwefelsäure	0,090 =	5,39	0,026 =	2,08	0,055 =	4,10
Phosphorsäure	0,186 =	11,15	0,148 =	11,82	0,157 =	11,72
Kohlensäure	0,331 =	19,84	0,271 =	21,64	0,258 =	19,26
Kieselsäure	0,089 =	5,34	0,065 =	5,19	0,082 =	6,11
	1,668	100,00	1,252	100,00	1,340	100,00.

Die hier vorgenommenen Reductionen betragen bei No. IV bis VII beinahe 18, in No. XII. 10, in XXV. 25, in XXXI. 6½ und in XL. 14½ p. C. der ganzen untersuchten Aschenmenge. Die Erträge auf den betreffenden Versuchsbeeten waren an vegetabilischer Substanz überhaupt (Stroh und Körner zusammengenommen) bei der Cultur des Buchweizens:

No. I. — 78 Grm.; No. XII — 130 Grm.; No. XXV — 110 Grm.; No. XXXI. — 116 Grm. und No. XL. — 188 Grm.

Es ist hier zu erwähnen, worauf schon an einem anderen Orte aufmerksam gemacht wurde, dass eigentlich von den hier untersuchten Buchweizenernten nur die No. I, IV—VII, XII und XXV mit einander verglichen werden können, weil nur diese völlig gleichen äusseren physikalischen Verhältnissen ausgesetzt waren, dagegen dis Versuchsbeete No. XXXI und XL in einer Reihe lagen, welche wegen des freieren Zutrittes der Sonne schon aus diesem Grunde eine vollkommnere Entwickelung der Pflanzen gestattete.

Betrachten wir nun die procentische Zusammensetzung in sämmtlichen Analysen nach deren Reduction, so finden wir eine Uebereinstimmung, welche nur wenig zu wünschen übrig lässt und uns den Beweis liefert, dass allerdings die Zusammensetzung der Pflanzenasche in gewisser Hinsicht constant ist und nur unter besonderen Verhältnissen hinsichtlich der einzelnen Bestandtheile Schwankungen auftreten, die in ihrer einfachen Gestaltung mit den auflöslichen Mineralbestandtheilen des Bodens in einem directen Zusammenhange stehen. Man bemerkt zunächst die auffallendsten Schwankungen im Kaligehalte, eine ganz entschiedene Zunahme an diesem Stoffe in der Asche bei Anwendung stark kalihaltiger Düngmittel, so z. B. in No. XII und XXV; zu dieser Vergrösserung der relativen Kalimenge steht hier auch eine Vermehrung der vegetabilischen Substanz und somit auch eine Zunahme der absoluten in die letztere übergegangenen Kalimenge in directer Beziehung. Es ist bezeichnend und in Uebereinstimmung mit anderen Beobachtungen, dass in No. XII, also in der Asche einer Substanz, welche unter dem Einfluss des Salpeters gewachsen war, eine verhältnissmässig bedeutend geringere Menge an kohlensaurem Kali in Abzug zu bringen war, als in No. XXV, wo das kohlensaure Kali direct dem Boden war zugesetzt worden, ungeachtet das absolute Erntegewicht in

dem letzteren Falle ein etwas niedrigeres war als an dem ersteren. Die Ursache dieser Erscheinung liegt theils darin, dass auf dem Versuchsbeete No. XXV eine grössere Menge Kali mit dem Boden vermischt wurde, als auf No. XII, theils in dem Umstande, dass bei Anwendung des Salpeters ausser dem Kali noch ein zweiter wirksamer Stoff, nämlich die Salpetersäure oder der in derselben enthaltene Stickstoff zur Vermehrung der vegetabilischen Substanz beitragen musste; besonders aber erklärt sich diese Erscheinung sehr leicht, wenn man einen Blick wirft auf das günstige Verhältniss der Körner in No. XII, zu deren Bildung natürlich eine grössere Quantität Kali aus dem Stengel herausgezogen wurde, als dieses in No. XXV, wo die Körnerbildung nur gering war, der Fall sein konnte.

Auffallend ist es, dass man in der Analyse der Substanz No. IV bis VII einen so grossen Ueberschuss an Chlorkalium findet, bei einer näheren Betrachtung verschwindet aber auch hier alles Wunderbare und die Erscheinung erklärt sich leicht und natürlich. Wenn einem Boden, in welchem in Folge eines guten Düngzustandes bedeutende Mengen kohlensauren Kali's entweder schon fertig gebildet vorhanden sein müssen oder doch nach und nach in den freien Zustand übergeben können, Chlornatrium beigemischt wird, so erleidet das letztere nach und nach eine theilweise Umänderung, es bildet sich Chlorkalium oder andere Chlorverbindungen, während das Natron mit der Kohlensäure sich vereinigt. Da nun alle Landpflanzen ein weit grösseres Bestreben haben, Kalisalze in sich aufzunehmen, als dies hinsichtlich der Natronverbindungen der Fall ist, so muss natürlich, wenn in dem Boden gleichzeitig reichliche Quantitäten von Chlorkalium und Chlornatrium zugegen sind, vorzugsweise nur das erstere in die Pflanze übergehen. In vielen, besonders den sehr saftigen oder weichfaserigen Pflanzen, werden die Chloralkalien in sehr wechselnder Menge aufgenommen, es gehören dieselben durchaus zu den unwesentlichen Bestandtheilen der Pflanze, die wie es scheint nicht an der Stoffbildung Theil nehmen, auf dieselbe nicht fördernd, wohl aber hindernd einzuwirken vermögen. Die Beimengung des Kochsalzes zu den Bestandtheilen des Bodens und in Folge deren die vermehrte Aufnahme von Chlorkalium durch die Pflanze hat auf die Entwickelung der Pflanze einen sehr nachtheiligen Einfluss ausgeübt;

nicht allein, dass das Kochsalz schon das Keimen der Buchweizenkörner verhinderte oder die etwa gebildeten Keime zum grössten Theile wiederum tödtete, so steht auch offenbar das Uebermass des Chlorkaliums in den wenigen, wirklich zur Entwickelung gelangten Pflanzen gewiss in naher Beziehung zu der überaus schwachen Körnerbildung. In der That konnten die Samen sich gar nicht in normaler Menge entwickeln, schon aus Mangel an dem hierzu nöthigen Kali. Das Chlorkalium geht bekanntlich entweder gar nicht oder nur in höchst geringer Menge in die Zusammensetzung des Samenkorns ein, das an Chlor gebundene Kali kann nicht zur Bildung des letzteren beitragen oder verwendet werden. Nun vermochte aber die Pflanze nur so viel kohlensaures Kali dem Boden zu entziehen als zur Ausbildung des Stengels und der Blätter erforderlich war und selbst dieses in nur unzureichender Menge. So trat denn die Erscheinung ein, dass fast gar keine oder nur leichte und taube Körner sich entwickelten und dass selbst in der Blatt- und Stengelbildung ein langsames und mangelhaftes Wachsthum bemerkt wurde.

Die Gegenwart eines gewissen Ueberschusses an schwefelsaurer Magnesia in No. XXXI und an kohlensauren Erden in No. XL erklärt sich leicht aus der sehr reichlichen Beimischung dieser Verbindungen zu den Bestandtheilen des Bodens und beweist zugleich, dass auch die alkalischen Erden und somit alle Bestandtheile der Pflanzenaschen, je nach den Umständen grösseren oder geringeren Schwankungen unterliegen können, ohne dass dadurch, wenigstens bis zu einer gewissen Grenze, das Gedeihen der betreffenden Pflanze gestört wird. Bemerkenswerth ist, dass von der schwefelsauren Magnesia ungeachtet ihrer Leichtauflöslichkeit doch weniger aufgenommen wurde, als in No. XL an kohlensauren Erden, und dass unter dem Einfluss der letzteren die üppigste und vollkommenste Ausbildung in Körnern wie im Stroh eintrat, welche letztere Erscheinung jedoch keineswegs der chemischen, sondern vorzugsweise der physikalischen Wirkung des Kalkes zugeschrieben werden muss.

Die obige Zusammenstellung der auf die angeführte Weise reducirten analytischen Ergebnisse, zeigt uns, dass nunmehr nur in den Verhältnissen der Chloralkalien noch ziemlich bedeutende Schwankungen vorhanden sind, also ganz in Uebereinstim-

mung mit dem Verhalten dieser Stoffe in allen Pflanzen und Pflanzentheilen, in deren Zusammensetzung sie eingehen. Die Ursache dieser hier bemerkten Schwankungen lässt sich nicht verfolgen und auffinden; es scheint fast, dass die vermehrte oder verminderte Aufnahme der Chlorverbindungen durch die Pflanze ganz an Zufälligkeiten gebunden ist oder schon durch höchst geringe Veränderungen in den quantitativen Verhältnissen der auflöslichen Mineralbestandtheile des Bodens modificirt werden kann. Mit der Zu- und Abnahme des Chlorkaliumgehaltes fällt und steigt auch die Menge des kohlensauren Kali's. Die Chlornatriumprocente sind beim Buchweizenstroh im Allgemeinen trotz der verschiedenen Verhältnisse, unter denen es gewachsen war, ziemlich constant und nur auf dem Beete No. XL eine Erniedrigung derselben zu bemerken. Unter allen hier mitgetheilten Analysen ist nur eine einzige, welche auch nach der Reduction ein besonderes Verhalten zeigt, nämlich ausgezeichnet ist dadurch, dass sie einen auffallend niedrigen Gehalt an Phosphorsäure angiebt; es ist dies die Analyse No. XII. Es wurden in dieser Analyse von den direct gefundenen Resultaten ungefähr 10 p. C. kohlensaures Kali in Abzug gebracht; man muss nun den so reducirten und wiederum auf 100 Theile berechneten Verhältnissen, 10 p. C. phosphorsauren Kalk hinzufügen, um auch hier mit den Ergebnissen der übrigen Analysen eine vollkommene Uebereinstimmung zu erhalten, also ein umgekehrtes Verfahren anwenden, als wie wir oben einschlugen, um in der Asche des unreifen Strohes des Sommerroggens dieselbe quantitative Zusammensetzung zu erreichen, wie in der Asche des reifen Strohes vom Winterroggen. In dem vorliegenden Falle ergeben sich nämlich nach der Berechnung die folgenden Verhältnisse:

	p. C.
Kalkerde	16,90
Magnesia	3,29
Kali	33,22
Chlorkalium	0,77
Chlornatrium	3,20
Schwefelsäure	2,73
Phosphorsäure	11,56
Kohlensäure	24,13
Kieselsäure	4,20
	100,00.

Die Ursache der in jener Pflanzensubstanz deutlich eingetretenen *Verminderung* des Phosphorsäuregehaltes, liegt ohne

Zweifel in der hier vorzugsweise günstigen Entwicklung der Körner, welche natürlich eine verhältnissmässig bedeutende Menge Phosphorsäure gleichsam verarbeiteten, während unter den vorhandenen Verhältnissen, bei dem hier besonders schnellen und üppigen Wachsthum der Pflanze nicht sofort wiederum eine entsprechende Menge Phosphorsäure oder phosphorsaurer Kalk dem Boden entzogen werden konnte. Es steht mit dieser Erklärung die Erscheinung nicht im Widerspruch, dass in der Substanz No. XXXI und XL, wo ebenfalls ein sehr günstiges Verhältniss der Körner und zu gleicher Zeit, namentlich bei No. XL ein sehr schnelles und freudiges Wachsthum der ganzen Pflanze beobachtet wurde, dennoch hier nicht ebenfalls eine Verminderung des Phosphorsäuregehaltes in der Strohasche eintrat. Es ist schon angeführt worden, dass die letzteren Versuchsbeete hinsichtlich des Wachsthums der Buchweizenpflanzen günstigeren Verhältnissen ausgesetzt waren, als diejenigen, von welchen die anderen hier untersuchten vegetabilischen Massen geerntet worden waren. Die Vermehrung des Erntegewichtes auf No. XXXI und XL kann nicht allein der Gegenwart der betreffenden Düngmittel zugeschrieben werden. Es ist nun sehr begreiflich, dass hier mit einem überhaupt gesunderen Wachsthum auch die Thätigkeit aller Pflanzenorgane und somit auch die Aufsaugung der aufgelösten Mineralsubstanzen aus dem Boden eine mehr normale und ununterbrochene sein musste, während auf No. XII trotz des üppigen Wachsthums und des günstigen Körnerverhältnisses doch eine Art von krankhaftem Zustand eintrat, welcher zum Theil schon in dem äusseren Aussehen der ganzen Pflanze sich zu erkennen gab und wahrscheinlich mit der Gegenwart der grossen Menge der Salpetersäure oder des Ammoniaks im Boden im Zusammenhange stand. Die Pflanzen auf den Beeten No. XXXI und XL hatten nämlich durchweg ein sehr gesundes Aussehen, in den Stengeln die bekannte gelblich-rothe Färbung und überall eine feste, kräftige Faser, auf No. XII dagegen war die Farbe der Stengel fast bis zur Reife der Frucht eine grünliche, die ganze Struktur derselben weich und schlaff, dabei ein stets fortdauerndes Wachsthum und eine unausgesetzte Bildung von neuen Blüthen, also Erscheinungen, wie sie ganz mit dem Verhalten der Buchweizenpflanzen auf einem fetten, sehr dungkräftigen und *etwas feuchten* Boden übereinstimmen, und aller-

dings wohl zu einer Abweichung von den normalen quantitativen Verhältnissen der Aschenbestandtheile, wie sie hier beobachtet wurde, die Veranlassung geben konnten.

D. *Analysen der Asche des Gerstenstrohes.*

(Grosse zweizeilige Gerste.)

Die in den von mir ausgeführten Vegetationsversuchen geernteten Gerstenpflanzen haben mir ein Material geliefert, welches ganz besonders geeignet schien für eine Untersuchung, wie die vorliegende ist, verwendet zu werden. Die Gerste zeigte überall, von allen hier cultivirten Pflanzen die freudigste und vollkommenste Entwickelung in den Körnern sowohl wie in dem Stroh, die Pflanzen bestockten sich namentlich unter dem Einfluss einzelner Düngmittel sehr stark und die Halme erreichten eine aussergewöhnliche Höhe, ohne dass hierdurch die Ausbildung der Körner in Qualität und Quantität wesentlich beeinträchtigt gewesen wäre. Der Boden schien unter den vorhandenen Umständen, nämlich in Folge der vorgenommenen sorgfältigen Bestellung und der steten Ueberwachung während des Wachsthums der Pflanzen, dem Gedeihen der Gerste sehr zuzusagen. Die Ernteergebnisse waren in der That überraschend gross. Ungeachtet nun überall eine sehr befriedigende Ernte bei der Cultur der Gerste gewonnen wurde, so war doch auch in den einzelnen Versuchen das absolute Erntegewicht oft sehr bedeutend von der Normalernte verschieden und das Verhältniss zwischen Stroh und Körnern ebenfalls nicht unbeträchtlichen Schwankungen unterworfen. Es war daher wohl vorauszusehen, dass auch in der Zusammensetzung der Strohasche unter den verschiedenen Düngungsverhältnissen Modificationen eingetreten sein würden, welche zu verfolgen hier von grossem Interesse sein musste. Es wurde deswegen eine Reihe von Ernten zur Analyse ausgesucht und zwar diejenigen, die in ihren Erträgen an Stroh und Körnern die grössten Abweichungen zeigten und die zu gleicher Zeit unter dem Einfluss der grössten Quantitäten der betreffenden Mineralsalze gewachsen waren, ohne dass dadurch ein Lagern und somit Verkümmern des Getreides veranlasst worden wäre. Die Wurzeln wurden unmittelbar oberhalb des untersten Knotens von den Halmen getrennt und die letzteren für sich der Analyse unterworfen, nachdem die Körner und die Spreu hier ebenso wie bei der Untersuchung des Buchwei-

zenstrohes vollständig entfernt worden waren. Ich habe 8 verschiedene Analysen ausgeführt und ich stelle hier zunächst die directen Ergebnisse übersichtlich zusammen.

	No. I. Ungedüngt		No. VI. Mit Kochsalz gedüngt.		No. XIV. Mit Salpeter gedüngt.	
	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
Kalkerde	0,183 =	5,79	0,238 =	5,20	0,357 =	7,39
Magnesia	0,050 =	1,58	0,062 =	1,35	0,074 =	1,53
Kali	0,644 =	20,36	1,085 =	23,70	1,678 =	34,76
Natron	0,111 =	3,51	0,315 =	6,88	0,136 =	2,82
Schwefelsäure	0,102 =	3,22	0,110 =	2,40	0,164 =	3,39
Phosphorsäure	0,122 =	3,86	0,121 =	2,64	0,154 =	3,19
Kohlensäure	0,451 =	14,26	0,852 =	18,61	1,053 =	21,82
Kieselsäure	1,500 =	47,42	1,795 =	39,22	1,211 =	25,10
	3,163	100,00	4,578	100,00	4,827	100,00.

	No. XX. Mit Soda gedüngt.		No. XXVII. Mit Pottasche gedüngt.	
	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
Kalkerde	0,155 =	5,57	0,152 =	5,94
Magnesia	0,041 =	1,47	0,036 =	1,41
Kali	0,573 =	20,60	0,777 =	30,34
Natron	0,140 =	5,04	0,075 =	2,93
Schwefelsäure	1,102 =	3,71	0,084 =	3,28
Phosphorsäure	0,094 =	3,42	0,084 =	3,28
Kohlensäure	0,422 =	15,15	0,460 =	17,96
Kieselsäure	1,252 =	45,04	0,893 =	34,86
	2,779	100,00	2,561	100,00.

	No. XXXI. Mit Bittersalz gedüngt.		No. XXXV. Mit Glaubersalz gedüngt.		No. XXXIX. Mit Kalk gedüngt.	
	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
Kalkerde	0,129 =	5,10	0,113 =	5,30	0,174 =	6,80
Magnesia	0,045 =	1,78	0,030 =	1,41	0,056 =	2,19
Kali	0,669 =	26,45	0,493 =	23,09	0,627 =	24,50
Natron	0,060 =	2,37	0,086 =	4,03	0,024 =	0,95
Schwefelsäure	0,175 =	6,92	0,143 =	6,70	0,084 =	3,28
Phosphorsäure	0,082 =	3,24	0,068 =	3,18	0,083 =	3,32
Kohlensäure	0,345 =	13,65	0,296 =	13,86	0,411 =	16,06
Kieselsäure	1,024 =	40,49	0,906 =	42,43	1,100 =	42,98
	2,529	100,00	2,135	100,00	2,559	100,00.

Das Kaliverhältniss in diesen Analysen schwankt von 20 bis 35 p. C., und die Kieselsäure sogar von 25 bis 48 p. C., Abweichungen, wie sie nirgends beträchtlicher auftreten können. Die Schwankungen der übrigen Bestandtheile sind eben so bedeutend, wenn man ihre geringen Mengen, welche zugegen sind, in Betracht zieht. Auffallend ist es gewiss, dass das Gerstenstroh in No. VI. ebenso wenig wie anderswo, auch nur die ge-

ringste Spur einer Chlorverbindung enthält, ungeachtet hier der Boden sehr stark mit Kochsalz gedüngt worden war. Es giebt also Pflanzen, welche, wenigstens bei gesundem Zustande, keine Spur von Chlor in sich aufnehmen, wenn das letztere auch in der günstigen Form denselben dargeboten wird; die Gerste, der Roggen und vielleicht noch andere Getreidearten sind solche Pflanzen. Es ist hier freilich in Betracht zu ziehen, dass bei dem Verbrennen des Strohes, also einer sehr kieselsäurereichen Substanz die Salze der Alkalien eine theilweise Zersetzung und das etwa vorhandene Chlor eine Verflüchtigung erleiden könnte. Es scheint jedoch nicht denkbar, dass die letztere eine grössere Bedeutung erlangen könnte, wenn, wie es hier geschehen ist, die Verbrennung bei möglichst niedriger Temperatur ausgeführt wird. Indessen ist der Chlorgehalt der vegetabilischen Substanz noch auf directem Wege vor der Verkohlung und Einäscherung zu prüfen. Man bemerkt dagegen in No. VI. ebenso wie in No. XIV., XX. und XXVII. eine vermehrte Aufnahme von kohlensauren Alkalien. Die obigen Analysen lassen sämmtlich einfache und natürliche Reductionen zu, welche zu den künstlich veränderten Bodenverhältnissen in directer und naher Beziehung stehen, so dass an deren Gültigkeit und Nothwendigkeit ganz und gar nicht gezweifelt werden kann. Nachdem nämlich die nöthigen Reductionen vorgenommen worden sind, stellt sich das Bild obiger Analysen folgendermassen dar:

	No. I.	No. VI.		No. XIV.	
	Unverändert.	Nach Abzug v. 0,300 Grm. $\ddot{C}\,\dot{Na}$ u. 0,278 $\ddot{C}\,\dot{Ka}$.		Nach Abzug von 0,800 $\ddot{C}\,\dot{Ka}$ und Zusatz von 1,213 $\dddot{Si}$.	
	p. C.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
Kalkerde	5,79	0,238 =	5,95	0,357 =	6,81
Magnesia	1,58	0,062 =	1,55	0,074 =	1,41
Kali	20,36	0,896 =	22,40	1,133 =	21,63
Natron	3,51	0,140 =	3,50	0,136 =	2,61
Schwefelsäure	3,22	0,110 =	2,75	0,164 =	3,21
Phosphorsäure	3,86	0,121 =	3,02	0,154 =	2,96
Kohlensäure	14,26	0,638 =	15,95	0,798 =	15,20
Kieselsäure	47,42	1,795 =	44,88	2,424 =	46,26
	100,00	4,000	100,00	5,240	100,00.

	No. XX. Nach Abzug von 0,079 $\ddot{C}\dot{N}a$.		No. XXVII. Nach Abzug von 0,400 Grm. $\ddot{C}\dot{K}a$ und Zusatz von 0,139 $\dddot{S}i$.	
	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
Kalkerde	0,155 =	5,74	0,152 =	6,61
Magnesia	0,041 =	1,52	0,036 =	1,57
Kali	0,573 =	21,22	0,504 =	21,91
Natron	0,094 =	3,48	0,075 =	3,26
Schwefelsäure	0,102 =	3,78	0,084 =	3,65
Phosphorsäure	0,094 =	3,48	0,084 =	3,65
Kohlensäure	0,389 =	14,41	0,333 =	14,48
Kieselsäure	1,252 =	46,37	1,032 =	44,87
	2,700	100,00	2,300	100,00.

	No. XXXI. Nach Abzug von 0,229 Grm. $\dddot{S}\dot{K}a$.		No. XXXV. Nach Abzug von 0,100 $\dddot{S}\dot{K}a$ u. 0,055 $\dddot{S}\dot{N}a$.		No. XXXIX. Nach Abzug von 0,040 $\ddot{C}\dot{C}a$ und 0,019 $\ddot{C}\dot{M}g$.	
	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.	Grm.	p. C.
kerde	0,129 =	5,61	0,113 =	5,71	0,152 =	6,08
gnesia	0,045 =	1,96	0,030 =	1,52	0,047 =	1,88
i	0,545 =	23,69	0,439 =	22,17	0,627 =	25,08
ron	0,060 =	2,61	0,062 =	3,13	0,024 =	0,96
wefelsäure	0,070 =	3,04	0,066 =	3,33	0,084 =	3,36
sphorsäure	0,082 =	3,57	0,068 =	3,43	0,083 =	3,32
lensäure	0,345 =	15,00	0,296 =	14,95	0,383 =	15,32
selsäure	1,024 =	44,52	0,906 =	45,76	1,100 =	44,00
	2,300	100,00	1,980	100,00	2,500	100,00.

Es sind von der Gesammtmenge der Asche in No. VI. 5 p. C. an kohlensauren Alkalien, in XIV. 16,5 p. C. kohsaures Kali in Abzug gebracht worden, dagegen in dem letzn Falle wiederum 25 p. C. Kieselsäure zugesetzt, so dass r überhaupt eine Gewichtszunahme der ganzen Asche um p. C stattgefunden hat. In No. XX. wurden 3 p. C. kohsaures Natron abgezogen, in XXVII. dagegen 15,5 p. C. kohsaures Kali abgezogen und 5,5 p. C. Kieselsäure zugesetzt, hin im Ganzen 10 p. C. in Abzug gebracht. In No. XXXI. d ein Abzug statt von 9 p. C. an schwefelsaurem Kali, in XV. von 7,25 p. C. an schwefelsaurem Kali und Natron und XXXIX. ein Abzug von nur 2,33 p. C. an kohlensaurer Kalke und Magnesia.

Zum näheren Verständniss der hier vorgenommenen Retionen, will ich hier zuerst an die in meiner früheren Abidlung mitgetheilten directen Ernteergebnisse in Körnern und oh erinnern:

No.	Stroh. Grm.	Körner. Grm.	Gesammt-gewicht. Grm.	Verhältniss d. Körner zum Stroh.
I.	115,0	77,3	192,3	2 : 2,97
VI.	184,9	127,8	312,7	2 : 2,90
XIV.	369,1	185,0	554,1	2 : 3,99
XX.	125,6	67,6	193,2	2 : 3,71
XXVII.	191,0	78,0	269,0	2 : 4,90
XXXI.	126,0	79,9	205,9	2 : 3,17
XXXV.	130,0	89,5	219,5	2 : 2,90
XXXIX.	154,6	91,5	246,1	2 : 3,36

Zunächst bemerkt man, dass in den Analysen, welche sich auf Substanzen beziehen, die in ihren Ernteergebnissen von dem Normalversuche No. I. nur wenig abweichen, auch die geringsten Schwankungen der Mengenverhältnisse der einzelnen Aschenbestandtheile stattfanden und daher auch eine verhältnissmässig sehr unbedeutende Reduction vorgenommen zu werden brauchte. In No. XXXI. musste, damit die normale Zusammensetzung der Asche wiederum hergestellt wurde, schwefelsaures Kali in Abzug gebracht werden, obgleich schwefelsaure Magnesia als Düngmittel war angewendet worden; es hatte hier also vorher im Boden eine Umsetzung der Mineralsalze stattgefunden und die Pflanze nahm jetzt einen Ueberschuss von dem neu gebildeten schwefelsauren Kali in sich auf. Es verhält sich daher die Gerstenpflanze anders gegen die schwefelsaure Magnesia als die Buchweizenpflanze, in welche letztere dieses Salz, wenn auch nur in sehr geringer Quantität, direct überging. Weniger auffallend ist es, wenigstens mit anderen in dieser Abhandlung mitgetheilten Erfahrungen in Uebereinstimmung, dass in No. XXXV., obgleich der Boden mit schwefelsaurem Natron stark versetzt worden war, dennoch die Analyse von diesem einen nur geringen Ueberschuss in der Pflanze nachweisen konnte, während dagegen von schwefelsaurem Kali eine grössere Quantität war aufgenommen worden. Die höchst unbedeutende Zunahme der Asche an kohlensaurem Natron in No. XX. ist kaum erwähnenswerth; dasselbe gilt in fast noch höherem Grade von den kohlensauren Erden in der Analyse No. XXXIX.

Auf den Versuchsbeeten No. VI., XXVII. und ganz besonders auf XIV. sind die grössten Quantitäten an vegetabilischer Substanz geerntet worden; hier hat die deutlichste Wirkung der als Düngmittel verwendeten Mineralsalze stattgefunden und hier bemerkt man auch in den direct gefundenen analytischen Resultaten *die grössten* Abweichungen von der normalen Zusam-

mensetzung der Asche. Auf No. VI. ist eine durchaus gleichmässige Zunahme in Körnern und im Stroh eingetreten; die Analyse der Asche des letzteren ist hier nur im Alkaligehalte abweichend, während alle übrigen Stoffe in ihren gegenseitigen Verhältnissen constant geblieben sind. Auch hier ist ein Ueberschuss nicht allein an kohlensaurem Natron (von dem beigemischten Chlornatrium herrührend) sondern in gleichem Grade auch eine Zunahme des kohlensauren Kalis eingetreten; fast alle Pflanzen haben ein vorherrschendes Bestreben zur Aufnahme von Kalisalzen, während die Natronverbindungen entweder gar nicht oder doch in verhältnissmässig nur geringer Menge absorbirt werden. Auf den Versuchsbeeten No. XIV. und XXVII. betrifft die Vergrösserung des absoluten Erntegewichtes, in XIV. vorzugsweise., in XXVII. einzig und allein, die Substanz des Strohes. Auf No. XIV. ist die Ernte unter dem treibenden Einfluss des Salpeters ganz wunderbar günstig ausgefallen, die Zunahme im Gewichte des Strohes die an sich schon sehr gute Ernte auf No. I. um das Dreifache noch bedeutend übersteigend; genau in derselben Zeit also hat hier sich dreimal mehr vegetabilische Substanz gebildet, als auf No. I. und dieses ausserordentlich schnelle und üppige Wachsthum, wie es unter dem zusammenwirkenden Einfluss des Kalis und des Stickstoffes überall stattfindet, hat bewirkt, dass nicht gleichzeitig mit den übrigen Mineralstoffen eine entsprechende Menge von der schwer auflöslichen Kieselsäure hat aufgenommen werden können, weswegen auch die Halme trotz ihrer Länge und Dicke, doch nur eine geringe Festigkeit und Elasticität erlangt hatten und wenigstens grossentheils sich niedergelegt haben würden, wenn sie nicht künstlich aufrecht gehalten worden wären. Die relative Verminderung des Kieselsäuregehaltes ist in der That überaus gross und beweist vollkommen die oben ausgesprochene Behauptung, dass dieser Körper an der Bildung der organisch-vegetabilischen Stoffe durchaus keinen directen Antheil hat. Bemerkenswerth ist es ferner, dass hier die Verminderung der Kieselsäuremenge von einer entschiedenen und sehr bedeutenden Zunahme im Gehalte der Asche an kohlensaurem Kali begleitet ist; ich mache auf diese Erscheinung deswegen noch besonders aufmerksam, weil man in der Regel die Ansicht hegt, als ob die Kieselsäure *nur in Verbindung* mit Alkalien in die Pflanze

übergehe, und man daher auch hier mit einer so beträchtlichen Zunahme an Kali ebenfalls eine entsprechende Erhöhung des Kieselsäuregehaltes hätte erwarten sollen, während doch im Gegentheil um die Hälfte zu wenig an diesem Mineralstoffe in die Pflanze übergegangen ist. In No. XXVII. ist freilich das Verhältniss der Körner zum Stroh für die ersteren noch ungünstiger, als in No. XIV, aber auch die ganze Gewichtszunahme der Ernte ungleich geringer, so dass also die Erzeugung der vegetabilischen Substanz hier bei weitem nicht so schnell stattgefunden hat, als dies unter dem Einfluss des Salpeters beobachtet wurde; aus diesem Grunde ist die absolute Abweichung im Kieselsäuregehalte nicht so bedeutend, indem nur 5½ p. C. der ganzen Asche hinzugefügt zu werden brauchten, um den Normalgehalt wiederum herzustellen, während in No. XIV. hierzu die weit grössere Quantität von 25 p. C. erforderlich war. Dagegen ist in No. XXVII. die in Abzug zu bringende Menge des kohlensauren Kalis fast ganz derjenigen gleich, welche in XIV. angeführt wurde, welche Erscheinung jedenfalls zu der geringeren Körnerbildung in naher Beziehung stand.

Die nach der Reduction gefundene procentische Zusammensetzung der Gerstenstrohasche ist in sämmtlichen 8 Analysen beinahe ganz genau dieselbe und fast noch zufriedenstellender als bei den oben mitgetheilten Analysen der Asche des Buchweizenstrohes. Es ist in der That kaum zulässig, auf die hier noch übrig gebliebenen Schwankungen im Gehalte der einzelnen Bestandtheile ein besonderes Gewicht zu legen, da dieselben theils in unvermeidlichen analytischen Fehlern, besonders aber in dem untersuchten Material selbst ihre natürliche Ursache haben, da begreiflicherweise das letztere niemals von einer absolut gleichförmigen Beschaffenheit, d. h. mit völlig gleichen Gewichtsverhältnissen in Halm, Blättern und Aehren erhalten werden kann. Diese noch vorhandenen Schwankungen werden nur wenig grösser, wenn man die sämmtlichen reducirten Analysen nach Abzug der Kieselsäure wiederum auf 100 Theile berechnet.

	I.	VI.	XIV.	XX.
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
Kalkerde	11,02	10,80	12,67	10,71
Magnesia	3,02	2,81	2,63	2,83
Kali	38,59	40,64	40,25	39,57
Natron	6,69	6,35	4,86	6,49
Schwefelsäure	6,16	4,98	5,80	7,04
Phosphorsäure	7,36	5,48	5,51	6,49
Kohlensäure	27,16	28,94	28,28	26,87
	100,00	100,00	100,00	100,00.

	XXVII.	XXXI.	XXXV.	XXXIX.
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
Kalkerde	11,99	10,11	10,53	10,85
Magnesia	2,85	3,53	2,80	3,36
Kali	39,74	42,70	40,88	44,78
Natron	5,92	4,71	5,77	1,72
Schwefelsäure	6,62	5,48	6,14	6,00
Phosphorsänre	6,62	6,44	6,32	5,93
Kohlensäure	26,26	27,03	27,56	27,36
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Nur die Abweichungen im Phosphorsäuregehalte, obgleich sich nur gering, sind dennoch, wie ich glaube, nicht ohne deutung. Wir finden nämlich hier, wie auch schon aus frü- ren Analysen hervorging, allenthalben die geringste Menge der osphorsäure im Stroh auf den Versuchsbeeten, wo vorzugs- ise eine Vermehrung im absoluten Gewichte der producirten rner stattgefunden hatte. So war besonders in No. VI. und V. die Körnerernte sehr bedeutend, im ersteren Falle 128 Grm., letzteren sogar 185 Grm., während auf No. I. nur 77 Grm. ducirt wurden; diese vermehrte Körnerbildung muss auch der Verarbeitung einer grösseren Menge Phosphorsäure im sammenhange stehen und wir sehen deshalb auch wiederum n Gehalt an diesen Stoffe in dem Stroh abnehmen, indem r schwerlösliche phosphorsaure Kalk nicht ganz in demselben rhältnisse aus dem Boden aufgenommen werden konnte, als der normalen Zusammensetzung der Asche nach hätte ge- schehen sollen. Die eingetretene Verminderung ist auf beiden eten fast genau dieselbe, ungeachtet auf No. XIV. bedeutend hr Körner producirt wurden als auf No. VI.; auf dem erste- n Beete war aber zugleich eine ungleich grössere Quantität oh gewachsen als auf dem letzteren und es musste natürlich rt die Abnahme im Phosphorsäuregehalte nicht so deutlich d plötzlich eintreten, weil diese Abnahme auf ein weit grösse- Gewicht an *vegetabilischer* Substanz sich vertheilte, als in

dem letzteren Falle. Man könnte dieses Verhalten noch weiter verfolgen, indem auf No. XXXIX. ebenfalls eine, wenn auch nicht bedeutende, Zunahme im absoluten Gewichte der Körner stattgefunden hat, und auch hier bemerkt man eine entsprechende geringe Abnahme in der Phosphorsäuremenge des Strohes. Die übrigen Analysen beziehen sich auf Ernten, welche hinsichtlich des Körnergewichtes nur sehr wenig von No. I. verschieden waren und der Phosphorsäuregehalt bildet hier auch einen allmählichen Uebergang zu dem in No. I. gefundenen. Die so eben angedeuteten Schwankungen sind nur gering und ich würde derselben gar nicht Erwähnung gethan haben, wenn diese Beobachtungen isolirt daständen; da aber fast sämmtliche in dieser Abhandlung mitgetheilten Analysen auf dieselbe Erscheinung hinweisen, so sind wir wohl berechtigt, diesem Umstande ebenfalls bei der Beurtheilung der überhaupt eintretenden Schwankungen in den Mengenverhältnissen der Aschenbestandtheile verschiedener Pflanzenstoffe einiges Gewicht beizulegen.

Der Natrongehalt scheint in den obigen Analysen der Asche des Gerstenstrohes ebenfalls nicht ganz constant zu sein und selbst innerhalb enger Grenzen eine Art von Vertretung zwischen dem Kali und Natron stattzufinden. Es ist vielleicht nicht ohne Ursache, dass auf No. XXXIX. unter dem Einfluss des Kalkes die Strohasche eine besonders geringe Menge Natron enthielt, wenigstens ist es auffallend, dass in der Asche des Buchweizenstrohes No. XI. ganz dieselbe Erscheinung beobachtet wurde. Ich will hier noch auf eine Fehlerquelle bei der Bestimmung des Natrongehaltes in der Asche aufmerksam machen, welche jedoch keinenfalls auf den Grad der Genauigkeit der hier mitgetheilten analytischen Resultate irgendwie einen wesentlich störenden Einfluss ausüben kann. Es ist bekannt, dass bei der Bestimmung des Kalis mittelst der Platinlösung leicht ein kleiner Verlust stattfinden kann, welcher an sich allerdings nur unbedeutend ist, aber in den vorliegenden Fällen möglicherweise die Höhe von $\frac{1}{2}$ bis 1 p. C. erreicht hat, so dass also der angegebene Natrongehalt überall wahrscheinlich etwas zu hoch ausgefallen ist. Die Kalibestimmung wurde nämlich durchgängig auf folgende Weise von mir ausgeführt. Die eine Hälfte des Wasserauszuges der Asche wurde nach Zusatz von Salzsäure zur Trockenheit eingedampft, der Rückstand schwach geglüht,

gewogen und wiederum in Wasser gelöst, wobei die etwa vorhandenen erdigen Substanzen und die Kieselsäure zurückblieben. Diese zweite wässerige Lösung der Chloralkalien wurde genau gewogen und wiederum in zwei Hälften getheilt, so dass zu jeder Kalibestimmung nur etwa 0,200 Grm. Chloralkalien verwendet wurden. Diese Methode wurde deswegen befolgt, theils weil ich einen Theil der Substanz zu einer vielleicht nöthigen Wiederholung der Kalibestimmung mir zu reserviren wünschte, theils aber auch, weil ich dadurch den Verbrauch einer grösseren Menge der Platinlösung und die zu häufige Wiederherstellung dieses Reagenzmittels vermeiden wollte. Es musste also jeder Fehler, welcher in der Kalibestimmung begangen wurde auf diese Weise 4 bis 5 Mal vergrössert unter den Resultaten der Analyse erscheinen. Die zu untersuchende wässerige Lösung der Chloralkalien wurde nach Zusatz der Platinlösung im Wasserbade bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft und die trockene Masse dann mit starkem 80grädigen Spiritus auf die gewöhnliche Weise behandelt. Selbst unter diesen Verhältnissen scheint immer noch eine kleine Menge des Kaliumplatinchlorids von dem Spiritus aufgelöst worden zu sein; wenigstens bemerkte ich bei der Untersuchung der von 7 verschiedenen Kalibestimmungen, in den Analysen der Gerstenstrohaschen, erhaltenen alkoholischen Flüssigkeit noch so viel von jenem Doppelsalze aufgelöst, dass der Kaligehalt auf die einzelnen Analysen vertheilt für jede einzelne noch etwa reichlich ½ p. C. ausmachte. Ich habe jedoch nirgends in Folge dieses Resultates eine willkührliche Erhöhung des Kaligehaltes um ½ bis 1 p. C. oder eine entsprechende Verminderung des Natrongehaltes vorgenommen, sondern überall die Zahlenverhältnisse angegeben, wie sie unmittelbar aus den analytischen Bestimmungen sich ergaben; nur in den Analysen der Asche des Sommerroggenstrohes habe ich den auch hier durch Rechnung gefundenen Natrongehalt von ½ p. C. ausser Acht gelassen, weil hier in Wirklichkeit wahrscheinlich keine Spur von Natron vorhanden ist, welches dagegen in dem Stroh der Gerste jedenfalls die Höhe von 2 bis 3 p. C. der ganzen Asche erreicht. In den von mir ausgeführten 7 Analysen der Spergelasche bemerkt man überall einen kleinen Ueberschuss an Natron im Verhältniss zu dem gleichfalls vorhandenen Chlor, einen Ueberschuss, welcher

im Mittel sämmtlicher Analysen beinahe 1 p. C., genauer 0,90 p. C. ausmacht. Es liegt hier wohl die Vermuthung nahe, dass dieser Ueberschuss an Natron einem in der Kalibestimmung gemachten Fehler entsprechen könnte, und dass nur so viel Natron zugegen sein möchte, als genau dem Gehalte des mit so grosser Schärfe bestimmbaren Chlors entsprechen würde. Ich halte es aus den angeführten Gründen für wahrscheinlich, dass der Kaligehalt durchschnittlich in sämmtlichen Analysen um ½ bis 1 p. C. zu niedrig, der Natrongehalt dagegen um eine entsprechende Grösse zu hoch angegeben worden ist; ich glaube aber nicht, dass irgend Jemand hierauf ein besonderes Gewicht legen und aus diesem möglicherweise vorhandenen Fehler auf eine Ungenauigkeit der analytischen Resultate überhaupt und auf einen Mangel an Sorgfalt bei der Ausführung dieser Untersuchungen schliessen wird, welches hier um so weniger zulässig wäre, da es bei Untersuchungen, wie die vorliegenden gar nicht einmal auf absolute Genauigkeit ankommt, sondern vorzugsweise auf eine Feststellung der gegenseitigen Verhältnisse der Mineralstoffe in der unter abweichenden äusseren Einflüssen erzeugten Pflanzensubstanz. Die gegenseitigen Verhältnisse können natürlich keine Veränderung erleiden durch einen kleinen Fehler, welcher fast ganz genau in gleicher Grösse bei allen Analysen auftritt und sich wiederholt.

Schliesslich will ich noch einen kurzen Blick werfen auf die Sauerstoffmengen, welche in den Mineralstoffen der betreffenden Pflanzentheile zugegen sind.

	Spergelheu. Mittel aus 7 Analysen. p. C.	Sauerst.	*Buchweizenstroh.* Mittel aus 6 Analysen. p. C.	Sauerst.	*Stroh des Sommerroggens.* Mittel aus 2 Analysen. p. C.	
Kalkerde	14,18 =	4,05	15,42 =	4,41	7,10 =	2,06
Magnesia	8,95 =	3,57	2,49 =	1,00	2,26 =	0,89
Kali	25,80 =	4,39	30,67 =	5,20	19,81 =	3,35
Natron	0,90 =	0,23	—		—	
Chlornatrium	9,55		3,91		—	
Clorkalium	—		6,57		—	
Schwefelsäure	2,56 =	1,54	3,82 =	2,29	1,94 =	1,16
Phosphorsäure	10,92 =	6,07	10,72 =	5,96	5,12 =	2,86
Kohlensäure	26,06		21,35		12,95	
Kieselsäure	1,08		5,05		50,82	
	100,00		100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt in den an Kohlens. gebund. Basen		9,30		7,47		4,73.

	Gerstenstroh: Mittel aus 8 Analysen.		*Stroh des Winterroggens.*	
	p. C.	Sauerst.	p. C.	Sauerst.
Kalkerde	6,04	= 1,71	5,15	= 1,44
Magnesia	1,62	= 0,65	1,71	= 0,66
Kali	22,31	= 3,79	18,58	= 3,15
Natron	2,88	= 0,75	1,49	= 0,38
Schwefelsäure	3,28	= 1,97	2,39	= 1,42
Phosphorsäure	3,41	= 1,90	2,68	= 1,50
Kohlensäure	14,95		13,20	
Kieselsäure	45,51		54,80	
	100,00		100,00.	
Sauerstoffgehalt der an Kohlens. gebund. Basen	5,48			4,56.

Die an Kohlensäure gebundenen Basen, für sich auf 100 Theile berechnet, enthalten an Sauerstoff:

	Spergel.		*Buchweizen.*		*Sommerroggen.*	
	p. C.	Sauerst.	p. C.	Sauerst.	p. C.	Sauerst.
Kalkerde	14,82	= 4,24	19,84	= 5,67	13,56	= 3,88
Magnesia	23,51	= 9,37	6,96	= 2,77	9,78	= 3,90
Kali	59,37	= 10,08	73,20	= 12,43	76,66	= 13,02
Natron	3,35	= 0,61	—	—	—	—
	100,00	24,30	100,00	20,87	100,00	20,80.

	Gerstenstroh.		*Winterroggen.*	
	p. C.	Sauerst.	p. C.	Sauerst.
Kalkerde	12,81	= 3,66	13,86	= 3,96
Magnesia	6,16	= 2,45	7,80	= 3,11
Kali	70,08	= 11,90	71,57	= 12,15
Natron	10,95	= 2,82	6,77	= 1,75
	100,00	20,83	100,00	20,97.

Die zuletzt angeführten Sauerstoffverhältnisse zeigen eine gewisse Regelmässigkeit in den Zahlen 21 und 24, welche nebst der Zahl 18 auch bei anderen Pflanzen häufig wiederkehren. Ob diese Thatsache irgendwie mit der Entwickelung der organischen Substanz in Verbindung steht, lässt sich bis jetzt nicht entscheiden; man sieht jedoch nicht ein, auf welche Weise hierin etwas Gesetzmässiges vorhanden sein sollte, da z. B. die Zahl 21 im Sauerstoffverhältniss nicht allein bei dem Stroh der Getreidearten auftritt, sondern ebenfalls in dem Stroh des Buchweizens, also einer ganz andern Pflanze vorkommt, während dagegen in dem Spergelheu das Verhältniss auf 24 steigt. Eine andere Frage ist es, ob in der Sauerstoffmenge der in der Asche an Kohlensäure gebundenen Mineralbasen in den verschiedenen Pflanzen und Pflanzentheilen ein constanter Unterschied nachzuweisen ist, wenn man zugleich auf die Gesammtmasse der Asche oder die Aschenprocente in der vegetabilischen Substanz

Rücksicht nimmt und nicht allein die procentische Zusammensetzung oder die gegenseitigen relativen Verhältnisse der einzelnen Bestandtheile ins Auge fasst. Zur Lösung dieser Frage werde ich bei Gelegenheit späterer Mittheilungen über die noch weiter auszuführenden Versuche einige Beiträge liefern. Vorläufig will ich nur andeuten, dass die Betrachtung der absoluten oder relativen Sauerstoffverhältnisse nur geringes Interesse darbieten kann, wenn die Zusammensetzung der Asche durch äussere Einflüsse so leicht Modificationen erleidet, wie es bei der hier untersuchten und überhaupt bei allen vegetabilischen Stoffen, mit Ausnahme der Samenkörner und Früchte, der Fall ist.

Die bisher ausgeführten und im Vorhergehenden besprochenen Aschenanalysen haben schon einige nicht unwichtige Beiträge zur Beurtheilung der Schwankungen im Gehalte der vegetabilischen Substanzen an den verschiedenen Mineralstoffen geliefert, Resultate welche erst später übersichtlich zusammengestellt werden sollen, wenn dieselben, wie ich hoffe durch fernere Untersuchungen ihre Bestätigung und somit allgemeine Gültigkeit gefunden haben werden.

XI.

Nachträgliche Bemerkungen zu der Untersuchung über die in den verschiedenen Theilen des Rosskastanienbaumes enthaltenen Mineralstoffe.

Von

Dr. *Emil Wolff.*

Bereits im Jahre 1848*) habe ich über die in den verschiedenen Theilen des Rosskastanienbaumes enthaltenen Mineralstoffe eine ausführliche Untersuchung veröffentlicht, auf welche bei Gelegenheit anderer Ausarbeitungen in neuerer und neuester Zeit mehrfach Bezug genommen wurde. Es haben sich hin-

*) Siehe dies. Journal XLIV, 385—488.

sichtlich dieser Untersuchung einige Missverständnisse kundgegeben, deren nähere Beleuchtung und Berichtigung in diesen nachträglichen Bemerkungen ihren Platz finden mögen. Ausserdem werde ich hier die Gelegenheit haben, für die Richtigkeit der in der vorhergehenden Abhandlung ausgesprochenen Ideen weitere Beweise zu liefern.

C. Bischof führt in seinen „Analytischen Untersuchungen über den Natrongehalt der Holzaschen“ *) an drei verschiedenen Orten an, dass ich in dem Salzsäureauszuge der Holzasche des Kastanienbaumes keine alkalischen Salze gefunden habe. Ein Jeder, der nur ein einziges Mal versucht hat, irgend eine Asche mit Wasser auszuziehen, weiss wie schwierig es ist mittelst dieses Auflösungsmittels die alkalischen Salze vollständig von den völlig unlöslichen Verbindungen zu trennen und ferner dass solches ganz unmöglich ist, wenn man diese Operation auf eine nur verkohlte, nicht völlig eingeäscherte vegetabilische Substanz anwendet. Es müsste allerdings höchst wunderbar erscheinen, wenn diese so bekannte Thatsache nicht auch bei meinen analytischen Untersuchungen wäre beobachtet worden, wie es in der That der Fall gewesen ist. Allenthalben habe ich die unmittelbaren Wägungsresultate ganz ausführlich mitgetheilt und bei jeder einzelnen Analyse, also auch bei derjenigen des Holzes deutlich genug angegeben, nicht allein dass, sondern auch wie viel der alkalischen Salze der Auflösung in Wasser entgangen und daher in dem durch Ausziehen mit Salzsäure theils nach der Verkohlung, theils auch erst nach der vollständigen Verbrennung der Kohle erhaltenen Auszüge zugegen war. Ich habe überall wechselnde Mengen von Alkalien in dem Säureauszuge gefunden, welche jedoch nicht den in Wasser unlöslichen Stoffen zugezählt, sondern bei den in Wasser auflöslichen in Rechnung gebracht wurden und werden mussten.

Die von Bischof erwähnte Erscheinung, dass in den natronhaltigen Aschen nach dem Ausziehen mit Wasser noch vorzugsweise das Natron ungelöst zurückbleibe, und erst in den Säureauszug übergehe, kann nicht als ein Einwurf gegen die Genauigkeit meiner Analysen betrachtet werden, da das Holz des Rosskastanienbaumes zu denjenigen Substanzen gehört,

*) Dies. Journal XLVII, 193—208.

welche überhaupt weder im Säure- noch im Wasserauszuge Natron enthalten, wie durch die vor Kurzem von Staffel veröffentlichten Untersuchungen aufs Neue bestätigt worden ist*). Dagegen könnte die Vernachlässigung dieses Verhaltens bei den in der vorhergehenden Abhandlung mitgetheilten Analysen einen nachtheiligen Einfluss auf die Feststellung der Resultate ausgeübt haben, namentlich da hier überall eine nähere Prüfung der in dem Säureauszuge enthaltenen Alkalien für unnöthig erachtet und hier die Kali- und Natronmenge nur einfach nach den in dem Wasserauszuge direct bestimmten Verhältnissen berechnet wurde. Ich bedauere allerdings, dass die Bischof'sche Abhandlung mir nicht früh genug zu Gesicht gekommen ist, und ich deshalb die Richtigkeit jener Behauptung und deren Gewicht bei den vorliegenden Analysen nicht selbst geprüft habe. Indessen wird, wie ich glaube, ein Jeder zugestehen, dass der Fehler, welcher hieraus möglicherweise hinsichtlich der Zusammensetzung der Asche obiger Substanzen erwachsen könnte, noch nicht einmal die Höhe von ½ p. C. erreichen wird; dies ergiebt sich theils daraus, dass in den von mir untersuchten Pflanzenaschen überhaupt der Natrongehalt verhältnissmässig nur gering ist, und vorzugsweise auch aus dem Umstande, dass gerade hinsichtlich der Natronmenge fast durchgängig bei allen Versuchsreihen eine grosse Beständigkeit herrscht, in dem Spergelheu sowohl, wie in dem Buchweizen- und Gerstenstroh, ungeachtet doch bei den einzelnen Analysen derselben Pflanzensubstanz die in dem Säureauszuge gefundene Quantität der Alkalien eine überaus verschiedene war.

Ein weiterer Einwurf gegen die von mir in Anwendung gebrachte analytische Methode bezieht sich auf das Verhalten schwefelhaltiger Kohle gegen die Salzsäure, indem hier unter gewissen Umständen die Bildung und Entweichung von Schwefelwasserstoffgas stattfinden und hierdurch also eine Ungenauigkeit in der nachherigen Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes veranlasst werden kann. Es wird unläugbar hieraus ein Fehler

*) Siehe d. Archiv der Pharmacie, CXIV, 1—49. 1850. Ueber die Menge der unorganischen Bestandtheile in den gleichen Organen einer und derselben Pflanze (der Rosskastanie und des Wallnussbaumes) während verschiedener Vegetationsperioden; von E. Staffel.

entspringen, jedoch behaupte ich, dass dieser bei solchen Substanzen wie sie von mir der Untersuchung unterworfen worden sind, ebenfalls zu den verschwindend kleinen analytischen Irrthümern gerechnet werden muss. Es kann derselbe nur dann eine höhere Bedeutung gewinnen und überhaupt auf das allgemeine Resultat der Analyse einen störenden Einfluss ausüben: 1) wenn man sehr phosphor,- stickstoff- und zugleich schwefelhaltige organische Stoffe analysiren will, welche bekanntlich weit schwieriger der Verbrennung unterliegen, indem bei höherer Temperatur in Folge der Eigenthümlichkeit der organischen sowohl als der mineralischen Verbindungen leicht eine mehr oder weniger vollständige Schmelzung eintritt, wodurch auf der einen Seite der Zutritt der Luft verhindert, auf der andern aber die Berührung der reducirbaren Stoffe mit der reducirenden Kohle eine innigere wird; und 2) besonders, wenn die Verkohlung der betreffenden organischen Masse bei vollständigem Ausschluss der atmosphärischen Luft vorgenommen wird, wie es allerdings sehr häufig zu geschehen pflegt, weil in diesem Falle die Reduction der schwefelsauren Salze befördert und ebenfalls die vollständige Oxydation der vielleicht schon vorhandenen sauerstofffreien oder sauerstoffarmen Schwefelverbindungen wesentlich verhindert wird. Ich habe für sämmtliche bisher von mir veröffentlichten Untersuchungen über Aschensubstanzen, eben um alle Fehlerquellen möglichst zu vermeiden, solche vegetabilische Stoffe ausgewählt, welche sehr leicht verbrennlich sind und namentlich bei der Verkohlung derselben überall eine Temperatur beobachtet, welche noch kaum die schwache Rothglühhitze erreichte, so dass die Kohle wie die Asche stets eine überaus lockere und voluminöse Beschaffenheit behielt. Ausserdem habe ich alle hierher gehörigen Operationen in dem Erdmann'schen Muffelofen, also unter dem vollständigen Zutritt der atmosphärischen Luft vorgenommen, so dass ich wohl die Ueberzeugung hegen kann, sowohl die Entweichung alkalischer Substanzen während der Zubereitung der Stoffe für die Analyse als auch die Reduction der schwefelsauren Salze so gut wie vollständig vermieden zu haben, wie auch, dass wenn ein kleiner Theil des Schwefels in der vegetabilischen Substanz im nicht oxydirten Zustande vorhanden war, dieser während der Verbrennung wirklich eingetreten ist, mithin

hieraus bei der nachherigen Behandlung der theilweise verkohlten, theilweise aber auch schon eingeäscherten Masse kein nur einigermassen erheblicher Fehler entstehen konnte.

Staffel erwähnt in Bezug auf meine Untersuchungen über die in den verschiedenen Theilen des Rosskastanienbaumes enthaltenen Mineralstoffe, dass ich in einigen Fällen den Gehalt an Chlor zu niedrig hätte finden müssen, weil ich die mit Wasser behandelte Kohle sogleich mit Salzsäure auszog. Ich habe hier nur daran zu erinnern, dass ich die in dem Säureauszug übergegangenen alkalischen Salze hinsichtlich des Chlor- und Schwefelsäuregehalts keineswegs unbeachtet gelassen habe, nur konnte ich natürlich das Chlor hier nicht direct bestimmen, sondern musste dasselbe nach der Menge der vorhandenen Alkalien und nach dem im Wasserauszuge gefundenen Verhältniss berechnen. Hierdurch musste freilich die in der Analyse angegebene Chlormenge bald etwas zu niedrig, bald etwas zu hoch ausfallen, da Staffel in seinem zweiten Wasserauszuge von chlorhaltigen Aschen zuweilen keine Spur von Chlor, zuweilen aber eine nicht unbedeutende Quantität desselben gefunden hat. Es ist wahrscheinlich, dass die Schwankungen im Chlorgehalte, welche man in den von mir ausgeführten Analysen einer und derselben Pflanzensubstanz bemerkt, zum Theil aus der so eben angedeuteten Quelle herrühren; wie unbedeutend aber die hierdurch möglicherweise verursachten Schwankungen, wenigstens in den bis jetzt von mir mitgetheilten Analysen sind, erhellt wohl zur Genüge aus den Untersuchungen der Spergelasche, wo überall der Chlorgehalt ziemlich derselbe geblieben ist und ein Beweis für die hinreichend genaue Bestimmung des Chlors schon in der Thatsache vorhanden ist, dass stets die gefundene Natronmenge in einem bestimmten und gleichbleibenden Verhältniss zum Chlorgehalte steht. Auch in den Analysen der Asche des Buchweizenstrohes ist überall mit Ausnahme eines einzigen Falles, nach der vorgenommenen Reduction sowohl der Chlorgehalt selbst, als auch das Verhältniss zu dem vorhandenen Natron im Ganzen sehr constant.

Ich behaupte nicht, dass man bei Anwendung der von mir befolgten Methode ein absolut genaues Resultat erzielt, wohl aber meine ich, dass diese Methode bei der Untersuchung von vorzugsweise kohlensäure- oder kieselsäurehaltigen Aschen eine vollkommen

ausreichende Genauigkeit in der Bestimmung zulässt, wie in der That die von mir ausgeführten zahlreichen sich gegenseitig controlirenden Analysen deutlich beweisen. Dass in der That auch die schon früher veröffentlichten Analysen über die verschiedenen Theile des Rosskastanienbaumes zu genauen und sicheren Resultaten geführt haben, wird sich aus dem Folgenden aufs Neue ergeben. Zur Erklärung der statthabenden Differenzen in den Resultaten der von Staffel und von mir ausgeführten in Rede stehenden Analysen glaube ich nämlich einige Beiträge liefern zu können, nachdem ich in der vorhergehenden Abhandlung über die Schwankungen in der quantitativen Zusammensetzung der Pflanzenaschen überhaupt meine auf Thatsachen beruhenden Ansichten ausgesprochen habe.

Staffel hat die jungen grünen erst etwa 1½ Zoll langen Triebe am 6. Mai 1850 eingesammelt und der Analyse unterworfen und zwar in der Weise, dass die Rinden- und Holzsubstanz, welche schon zu dieser Zeit von einander deutlich sich trennen liessen, jede für sich auf ihre Aschenbestandtheile untersucht wurde. Aus diesen Trieben entwickeln sich die Blüthenstengel, an welchen ebenfalls die Rinden- und Holzsubstanz schon von Anfang an zu unterscheiden sind und auch im Verlaufe der Fruchtbildung sehr bald ihr gewöhnliches Aussehen annehmen, während bei den Blattstengeln bekanntlich weder das Eine noch das Andere der Fall ist. Es kann also natürlich hinsichtlich der Aschenbestandtheile nur eine Vergleichung stattfinden zwischen den Untersuchungen der jungen Triebe und den Blüthenstengeln, indem die gleiche Beschaffenheit der letzteren mit den ersteren sich auch noch ganz besonders aus der Thatsache ergiebt, dass Staffel bei der Untersuchung des wässerigen Auszuges der verkohlten Masse eine nicht unbedeutende Quantität von phosphorsaurem Kali in demselben fand, also ganz genau ebenso wie ich schon in meiner Analyse der Blüthenstengelasche angegeben habe, während dagegen in den übrigen, nicht zur Blüthe und Frucht gehörenden Theilen des Rosskastanienbaumes, also in den Blättern, Blattstengeln, in dem fertig ausgebildeten Holze und in der Rinde weder von Staffel noch von mir die erwähnte Verbindung aus der verkohlten Substanz mit Wasser ausgezogen werden konnte. Um nun die Staffel'schen Analysen der grünen Schösslinge mit der meini-

gen der Blüthenstengel vergleichbar zu machen, muss man bei den ersteren die direct gefundenen absoluten Mengen der einzelnen Aschenbestandtheile zusammen nehmen und daraus die procentische Zusammensetzung der Asche der ganzen ungetheilten grünen Triebe berechnen. Ich stelle hier die Resultate dieser Berechnung mit den von Staffel und von mir direct gefundenen zusammen.

	Wolff.	Staffel. Grüne Triebe.		
	Blüthenstengel.	Ungetrennt.	Holz-	Rindensubstanz.
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
Chlorkalium	10,1	10,1	10,5	9,6
Kali	57,3	56,5	57,6	55,0
Kalkerde	9,3	7,3	5,9	9,2
Magnesia	1,3	4,2	4,1	4,4
Eisenoxyd	—	0,8	0,3	1,7
Phosphorsäure	17,1	19,2	19,0	19,5
Schwefelsäure	3,5	0,5	0,8	—
Kieselsäure	0,7	1,4	1,8	0,7
	100,0	100,0	100,0	100,0.
Aschenprocente	11,3	10,0	10,9	8,7
Vegetationswasser	85,3	87,3	89,0	84,5

Die Uebereinstimmung der hier zusammengestellten Analysen ist fast vollkommen, zumal wenn man bedenkt, dass ich in der Asche der Blüthenstengel als unwesentliche Beimischung etwa 6 bis 7 p. C. schwefelsaures Kali gefunden habe, nach deren Abzug die übrigen Bestandtheile in ihren Mengenverhältnissen einander noch näher rücken, und selbst in den Aschenprocenten der vorhandene Unterschied fast vollständig aufgehoben wird. Die Kalkerde und Magnesia findet man hier, wie überall, innerhalb bestimmter enger Grenzen sich gegenseitig vertretend. Staffel hat es unterlassen, auf die grosse Aehnlichkeit, welche in der Zusammensetzung der Asche der betreffenden Pflanzentheile herrscht, aufmerksam zu machen. Von allgemeinem Interesse für die Vertheilung der Mineralstoffe in den verschiedenen Organen und den verschiedenen Vegetationsperioden der Pflanze ist es, dass schon in den jüngsten Frühjahrstrieben ein Bestreben der alkalischen Erden deutlich hervortritt, nach den äusseren Zellenschichten sich hinzuziehen, um hier bei der allmählichen Bildung der Rinde in immer grösserer Menge abgelagert zu werden, wodurch wiederum der relative Kaligehalt des Pflanzensaftes zum Zweck der Fruchtbildung vergrössert wird. Nicht weniger interessant und die im Vorhergehenden von mir

entwickelte Theorie der wesentlichen und unwesentlichen Aschenbestandtheile im hohen Grade bestätigend, ist die hier ganz besonders deutlich hervortretende Erscheinung, dass nämlich der Pflanzensaft, welcher zur Ernährung der sich entwickelnden Frucht verwendet werden soll, überall schon einen gewissen normalen, nur geringen Modificationen unterworfenen, Gehalt an Mineralstoffen erkennen lässt, und dass wenn der im Stengel oder Stamme aufsteigende Saft überschüssige, fremdartige und also unwesentliche Mineralstoffe mit sich führt, diese als zur Fruchtbildung nicht verwendbar nach den Blättern hingeleitet werden, um mit denselben im Herbste wiederum in den Boden zurückzukehren. In der Zusammensetzung der Asche des schon weiter ausgebildeten jungen Holzes und der Rinde haben sich nämlich, den Untersuchungen Staffel's und den meinigen zufolge einige Abweichungen kundgegeben, welche indessen auch leicht und natürlich durch eine einfache Reduction sich wiederum aufheben lassen.

Es ist zunächst hier zu erwähnen, dass Staffel das junge Holz im Herbste schon vor der Reife der Früchte untersuchte, also in demselben Jahre, in welchem es gebildet worden war, ich dagegen erst in dem Frühjahre, daher wenigstens ein halbes Jahr später das vorjährige junge Holz auf dessen Aschenbestandtheile prüfte. Dasselbe gilt auch von der jungen Rinde. Da jedoch während des Winters keine weitere Entwickelung der Pflanzensubstanz stattfinden konnte, so war zu vermuthen, dass auch die Mineralbestandtheile, welche in dem Zelleninhalte aufgelöst sich befinden, qualitativ und quantitativ nicht bedeutende Modificationen würden erlitten haben, und wenn diese eingetreten wären, sie nur die unwesentlichen Stoffe betreffen könnten, die je nach den äusseren Umständen in grösserer oder geringerer Quantität vorzugsweise während des Frühjahres mit der Feuchtigkeit aus dem Boden aufgenommen, und in die oberen Theile der Pflanze mechanisch fortgeführt werden. Betrachten wir nun zuerst die procentische Zusammensetzung der Asche, wie sie unmittelbar aus den analytischen Resultaten berechnet worden ist.

	Staffel; im Herbst.		Wolff; im Frühjahr.	
	Holz.	Rinde.	Holz.	Rinde.
	p. C.	p. C.	p. C.	p. C.
Chlorkalium	3,0	2,5	12,8	5,9
Kali	17,5	22,6	17,6	8,4
Kalkerde	51,0	61,3	42,9	76,8
Magnesia	5,2	4,0	5,0	1,7
Eisenoxyd	0,6	0,2	—	—
Thonerde	0,2	0,3	—	—
Phosphorsäure	21,8	7,0	19,2	6,1
Schwefelsäure	—	1,0	—	—
Kieselsäure	0,7	1,1	2,6	1,7
	100,0	100,0	100,0	100,0
Aschenprocente	3,4	6,6	1,1	7,9
Vegetationswasser	49,9	51,7	48,5	55,0.

Der einzige wesentliche Unterschied, welcher in diesen Analysen stattfindet und aus den bekannten Erscheinungen bei der Entwicklung der Rinden- und Holzsubstanz nicht sofort seine Erklärung findet, ist der beträchtlich grössere Gehalt an Chlorkalium in dem von mir untersuchten jungen Holze und in der Rinde. Aber auch diese Erscheinung ist so natürlich und mit allen unseren Erfahrungen so vollkommen übereinstimmend, dass man weit eher auf eine Ungenauigkeit in der Ausführung der Analyse auf der einen oder anderen Seite schliessen könnte, wenn diese Erscheinung nicht vorhanden wäre, als dies bei deren Gegenwart zulässig sein möchte. Ich habe nämlich, wie gehörigen Ortes ausdrücklich bemerkt worden ist, die von mir untersuchten vegetabilischen Stoffe sämmtlich von Bäumen genommen, welche auf einem festgetretenen, steinigten Boden mit felsigem Untergrunde in einem sehr besuchten Kaffeegarten und Bierlokale standen, wo nothwendig eine aussergewöhnlich grosse Menge von auflöslichen Chlor- und Schwefelsäureverbindungen mit den Wurzeln der Bäume täglich in Berührung traten und deswegen auch mit der Feuchtigkeit zugleich absorbirt werden mussten. Wenn ich Holz, Rinde und Blätter von einem unter gewöhnlichen Verhältnissen gewachsenen Kastanienbaum untersucht hätte, z. B. von demjenigen, welcher auf einem humosen feuchten Waldboden eines sehr üppigen Gedeihens sich erfreute und mir zum Theil das Material zur Untersuchung der Fruchttheile geliefert hat, so würde ich wahrscheinlich weit mehr mit den von Staffel gefundenen übereinstimmende Resultate erhalten haben, als dieses in dem vorliegenden Falle möglich war.

Zieht man nun 11 p. C. Chlorkalium in meiner Analyse der Holzasche, und 5 p. C. in derjenigen der Rindenasche ab und berechnet die übrigen Bestandtheile wiederum auf 100 Theile, so erhält man die folgende Zusammensetzung:

	Holz. p. C.	Rinde. p. C.
Chlorkalium	2,0	1,0
Kali	19,8	8,8
Kalkerde	48,1	80,8
Magnesia	5,5	1,8
Phosphorsäure	21,6	6,4
Kieselsäure	3,0	1,2
	100,0	100,0.

Die procentische Zusammensetzung der Holzasche ist nun ganz genau der von Staffel angegebenen gleich, nur dass auf der einen Seite an die Stelle von etwas Kalk eine entsprechende Menge Kali getreten ist, die natürliche Folge davon, dass im Frühjahr, zur Zeit der vollständigen Blüthe, also nachdem schon eine grosse Menge frischer vegetabilischer Substanz sich erzeugt hat aus dem Holze immermehr der kohlensaure Kalk sich abscheidet, von der Rinde gebunden wird und aus dieser wiederum die grösste Menge des Kalis in den sich fortbewegenden Pflanzensaft übergeht um in den neuen grünen Trieben an der Stoffbildung thätigen Antheil zu nehmen. Es muss deshalb auch der absolute Gehalt der Asche im Holze schnell sich vermindern, in der Rinde dagegen mit der Absorption einer grossen Quantität unlöslicher kohlensaurer Kalkerde fortwährend steigen, ganz in der Weise wie solches in der Wirklichkeit bei der Vergleichung obiger Analysen gefunden wurde.

Es bleibt mir nun noch übrig, hinsichtlich der Zusammensetzung der Blätterasche einige Bemerkungen beizufügen. Leider lässt die von mir ausgeführte Analyse mit den Analysen Staffel's keine genaue Vergleichung zu, da der letztere die ganzen Blätter mit den Blattstengeln der Untersuchung unterwarf, während ich die von der Mittelrippe und den Stengeln getrennte Blattsubstanz für sich zur Analyse verwendete und der mir gestellten Aufgabe zufolge verwenden musste. Die Analysen wären allerdings leicht in einen näheren Vergleich zu bringen gewesen, wenn aus einer Anzahl von Wägungen ungefähr das mittlere Gewichtsverhältniss zwischen der Blattsubstanz einerseits und der Mittelrippe und dem Blattstengel andererseits festgestellt

worden wäre. Bei der folgenden Betrachtung kann ich nur von einer bis jetzt noch hypothetischen, aber wie ich glaube der Wahrheit sich nähernden Annahme ausgehen, dass nämlich die absolute Aschenmenge in der eigentlichen Blattsubstanz ungefähr gleich derjenigen ist aus der Mittelrippe und dem Blattstengel zusammengenommen und dass man also die procentische Zusammensetzung der von mir untersuchten Blätter (mit Rippe und Stengel) erhält, wenn man ganz einfach das Mittel zieht aus beiden hier in Betracht kommenden Analysen.

	Frühling.		Herbst.
	Staffel.	Wolff.	Staffel.
	p. C.	p. C.	
Chorkalium	4,7	18,2	8,6
Kali	46,4	25,5	14,2
Kalkerde	13,2	25,5	40,4
Magnesia	5,1	2,8	7,8
Thonerde	0,4	—	0,5
Eisenoxyd	1,6	—	4,7
Posphorsäure	24,4	18,6	8,2
Schwefelsäure	2,5	6,4	1,7
Kieselsäure	1,7	3,0	13,9
	100,0	100,0	100,0
Aschenprocente	7,7	11,5	7,5
Vegetationswasser	82,1	78,7	56,3.

Die Aschenprocente sind in den von mir untersuchten Blättern ungleich bedeutender als in den bei Jena gewachsenen; ausserdem bemerkt man in jenen einen geringeren Gehalt an Vegetationswasser als in diesen. Das Letztere deutet an, wie es in der That der Fall war, dass ich Blätter analysirte, welche in ihrer Entwicklung schon weiter vorgerückt waren, als diejenigen, welche Staffel auf ihre mineralischen Bestandtheile prüfte. Ich sammelte die Blätter zur Zeit der völligen Blüthe, nachdem sie zum Theil schon ihre ganze Grösse erlangt und bereits eine dunkelgrüne Farbe und feste lederartige Beschaffenheit angenommen hatten; Staffel untersuchte Blätter, welche offenbar jünger, weicher und saftiger waren. Da derselbe nun eine überaus grosse Verschiedenheit der Aschenbestandtheile in den jüngeren und in den älteren Blättern gefunden hat, so war zu erwarten, dass die von mir untersuchten Blätter hinsichtlich ihres Gehaltes an Mineralstoffen ebenfalls Abweichungen darbieten würden, welche gleichsam einen Uebergang bilden müssten, von den ganz jungen zu den ganz alten Blättern. Betrachtet

man nun die obigen Analysen der Blätterasche, so findet man allerdings, dass die meinige in gewisser Hinsicht diesen Uebergang zwischen den beiden Staffel'schen Analysen vermittelt, wenigstens hinsichtlich der besonders vorherrschenden Stoffe, des Kalis, der Kalkerde und der Phosphorsäure und nur in Betreff der hier unwesentlichen Chlor- und schwefelsauren Verbindungen ist ein Missverhältniss vorhanden. Die von mir gefundene grössere Gesammtmenge der Asche beweist nun ferner, dass hier nothwendig etwas Ueberschüssiges hinzugetreten sein muss, welches in anderen Blättern derselben Vegetationsperiode nicht vorhanden, und deshalb auch hier in Abzug zu bringen ist, wenn man die betreffenden analytischen Resultate näher mit einander vergleichbar machen will. In der folgenden Zusammensetzung der von mir analysirten Blätterasche ist der Gehalt an Chlorkalium um 15 p. C., und der des schwefelsauren Kalis um 10 p. C. erniedrigt und die übrigen Bestandtheile wieder auf 100 Theile berechnet worden.

	p. C.
Chlorkalium	4,20
Kali	26,87
Kalkerde	33,95
Magnesia	3,76
Phosphorsäure	24,73
Schwefelsäure	2,57
Kieselsäure	3,92
	100,00.

Die Aschenprocente der Blätter werden hierdurch bis auf 8,61 p. C. reducirt. In der nun erhaltenen Zusammensetzung bemerkt man vorzugsweise eine verhältnissmässig sehr grosse Menge an phosphorsaurem Kalk, woraus augenscheinlich die auch schon anderweitig bekannte Thatsache hervorgeht, dass nämlich während der Zeit der grössten vegetabilischen Thätigkeit also in allen jungen Theilen der Pflanze weit mehr phosphorsaurer Kalk aufgenommen wird, als in einer späteren Vegetationsperiode, wohingegen während der letzteren die an Kohlensäure oder Pflanzensäuren gebundene Kalkerde in desto grösserem Verhältnisse auftritt. Dass wirklich in der obigen Zusammensetzung, wenn man sie mit der von Staffel gefundenen vergleicht, immer noch ein Ueberschuss an irgend einer Mineralsubstanz, vorhanden ist, ergiebt sich ebenfalls daraus, dass selbst nach der bereits vorgenommenen Reduction der procentische Aschengehalt noch

um über 1 p. C. zu hoch ist. Wenn es gestattet wäre, den Procentgehalt dadurch überall gleich zu machen, dass man hier noch ferner 12½ p. C. phosphorsauren Kalk in Abzug brächte, so würden nunmehr die obigen drei Analysen sich folgendermassen ausnehmen. In den Staffel'schen Analysen ist der Gehalt an Eisenoxyd und Thonerde auf die übrigen Bestandtheile vertheilt worden.

	Staffel.	Wolff.	Staffel.
	p. C.	p. C.	p. C.
Chlorkalium	4,8	4,8	9,0
Kali	47,2	30,7	15,0
Kalkerde	13,5	32,5	42,7
Magnesia	5,3	4,3	8,2
Phosphorsäure	24,9	20,3	8,7
Schwefelsäure	2,5	2,9	1,8
Kieselsäure	1,8	4,5	14,6
	100,0	100,0	100,0
Aschenprocente	7,7	7,5	7,5.

Die Uebergänge zwischen den Extremen der beiden Analysen Staffel's sind nun überall gleichförmig vermittelt; ob aber Reductionen und Berechnungen, wie ich sie hier vorgenommen habe, überhaupt zulässig sind, darüber muss ich nach den vorhergehenden Mittheilungen, dem Leser selbst die Entscheidung überlassen.

Die von Staffel mitgetheilten Analysen der Asche verschiedener Theile des Rosskastanienbaumes, zeigen Merkmale von Sicherheit der Methode und Sorgfalt bei der Ausführung; ich glaube aber den Beweis geliefert zu haben, dass meine Untersuchungen mit jenen keineswegs im Widerspruche stehen, ebenfalls auf Genauigkeit einigen Anspruch machen können und deshalb für alle Zeiten ein wissenschaftliches Interesse behalten werden.

XII.

Ueber ein eigenthümliches Verhalten des Aethers und einiger aetherischen Oele.

Von

C. F. Schönbein.

(Auszug aus einer am 13ten November 1850 und 8ten Jannar 1851 der naturforschenden Gesellschaft in Basel gemachten Mittheilung.)

Es ist bekannt, dass unter gegebenen Umständen der Phosphor in Berührung mit reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft eine gasförmige Materie erzeugt, welche schon in der Kälte eine Reihe von Substanzen rasch oxydirt, auf welche der gewöhnliche Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur entweder gar nicht oder nur langsam einwirkt.

Die Zerstörung der Indigolösung, die Abscheidung von Jod aus dem Jodkalium, die rasche Umwandelung der Eisenoxydulsalze in Oxydsalze, der Schwefelmetalle in Sulfate etc. sind wohlbekannte Wirkungen jener gasförmigen Materie (des Ozons).

Aus nachstehenden Angaben wird erhellen, dass es ausser dem Phosphor noch andere Materien giebt, welche die Fähigkeit besitzen in Berührung mit reinem oder atmosphärischem Sauerstoff eine eminent oxydirende Substanz hervorzubringen.

1. Aether.

Aether, der einige Monate mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft im zerstreuten Lichte zusammen gestanden hatte, zeigte bei völliger Wirkungslosigkeit gegen blaues Lackmuspapier folgende Reactionen:

1. Wasser durch Indigolösung merklich stark gebläut und mit Aether einige Zeit geschüttelt, wurde entfärbt. Viel rascher fand die Zerstörung der Farbe des gebläuten Wassers statt, wenn dasselbe, mit Aether gesättigt, bis zum Sieden erhitzt wurde.

Leinwandstreifen durch Indigolösung hellblau gefärbt und in Flaschen aufgefangen, deren Boden mit Aether bedeckt war, bleichten sich in einigen Tagen aufs Vollkommenste aus.

2. Aether mit reinstem Phosphor unter Ausschluss atmosphärischer Luft geschüttelt, wurde rasch so verändert, dass er

blaues Lackmuspapier röthete. Die Säure, welche sich unter diesen Umständen bildet ist phosphorige Säure.

3. Aether mit etwas reinster Essigsäure vermischt und zertheiltem Silber einige Zeit geschüttelt, erlangte die Eigenschaft bei Zusatz von Salzsäure sich zu trüben, d. h. Chlorsilber auszuscheiden.

4. Mit einer Lösung reinsten Jodkaliums geschüttelt, färbt sich der Aether braungelb, die Eigenschaft erlangend, Stärkekleister aufs Tiefste zu bläuen. Benetzt man mit dem Aether einen breiteren Streifen Jodkaliumstärkepapiers, wie ich es als Reagens auf Ozon gebrauche, (erhalten durch Eintauchen weissen Filtrirpapieres in einen dünnen Kleister aus einem Theile Jodkalium, 10 Theilen Stärke und 200 Theilen Wassers bestehend) so erschien derselbe nach erfolgtem Trocknen stark gebräunt, beim Benetzen mit Wasser tiefblau werdend. Das gleiche Reagenspapier feucht in einer Flasche aufgehangen, deren Boden mit Aether bedeckt war, nahm in wenigen Stunden eine tiefblaue Färbung an.

5. Eine Lösung oxydfreien schwefelsauren Eisenoxyduls mit Aether geschüttelt, wurde trübe in Folge der Bildung basisch-schwefelsauren Eisenoxydes, rascher in der Wärme als in der Kälte.

6. Kaliumhaltiges weisses Eisencyanür (durch Vermischen einer Auflösung reinen Eisenchlorürs mit gelöstem gelben Blutlaugensalz erhalten) färbt sich beim Schütteln mit Aether tiefblau.

7. Eine farblose Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit Aether geschüttelt, färbt sich gelb, rascher in der Wärme als in der Kälte.

8. Ungeleimtes durch Schwefelblei merklich stark gefärbtes Postpapier, wie ich es zu meinen Oxydationsversuchen mit beleuchtetem Sauerstoff anwende, war, nachdem es eine halbe Stunde im Aether gelegen, vollkommen weiss, d. h. das im Papier enthaltene Schwefelblei in Bleisulfat verwandelt.

Streifen solchen Papiers in Flaschen aufgehangen, deren Boden mit Aether bedeckt war, erschienen auch bei völlig abgehaltenem Lichte im Laufe weniger Stunden vollkommen gebleicht.

9. Ungeleimtes Postpapier durch dreifach Schwefelarsen

merklich strohgelb gefärbt, erschien nach viertägigem Liegen im Aether vollständig gebleicht.

10. Wässerige schweflige Säure, mit einer hinreichenden Menge Aethers geschüttelt, wurde in Schwefelsäure übergeführt.

11. Aether zu wiederholten Malen destillirt verlor wieder sein oxydirendes Vermögen und trat in den Zustand, in welchem sich frischer Aether befindet.

Da es wahrscheinlich ist, dass die im Aether bei der Berührung mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft sich bildende oxydirende Materie physiologische Wirkungen hervorbringt, verschieden von denen des reinen Aethers, so sollte merklich stark oxydirender Aether nicht medizinisch und namentlich nicht zum Einathmen verwendet werden.

Schliesslich will ich bemerken, dass nach meinen früheren Erfahrungen (siehe meine kleine Schrift: über die langsame Verbrennung der Körper oder Gmelin's Handbuch neueste Ausgabe) bei der langsamen Verbrennung des Aetherdampfes in reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, durch eine erwärmte Platindrahtspirale eingeleitet, eine oxydirende Materie reichlich zum Vorschein kommt, welche ganz so wirkt, wie das oxydirende Princip, welches sich allmählich bei gewöhnlicher Temperatur in dem mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft in Berührung stehenden Aether bildet.

II. Terpenthinöl.

Wie verschieden auch in chemischer Hinsicht dieses Oel vom Aether ist, so zeigt es sich doch darin ähnlich, dass dasselbe schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoffgas verschluckt, und wie der Aether, Essigsäure erzeugt. Aehnlich dem Aether, nur noch in einem viel ausgezeichneteren Grade, besitzt das Terpenthinöl aber auch die Eigenschaft, bei der Berührung mit Sauerstoff oder atmosphärischer Luft eine Substanz zu erzeugen, welche genau alle die vorhin beschriebenen Oxydationswirkungen hervorbringt.

Eine weisse lufthaltige Flasche, etwa zu einem Viertel mit frischem käuflichen Terpenthinöl gefüllt, liess man gegen vier Monate in einem Zimmer stehen, das nur zerstreutes Licht empfing und wurde zuweilen zum Behufe der Lufterneuerung geöffnet. Nach *dieser Zeit zeigte* das Oel noch eine ziemlich

dünnflüssige Beschaffenheit, reagirte ziemlich stark sauer und brachte folgende Oxydationswirkungen hervor:

1. Durch Indigolösung stark gebläutes Wasser mit dem Oele geschüttelt wurde in kurzer Zeit entfärbt, viel rascher aber erfolgte die Zerstörung des Indigos bei erhöheter als bei gewöhnlicher Temperatur. Goss man unter lebhaftem Schütteln in ein siedendes Gemenge von 100 Grm. Wasser und 5 Grm. einer Indigolösung, wie man sie in Laboratorien zu halten pflegt, 1 Grm. unseres Terpenthinöles, so wurde die bis zur Undurchsichtigkeit tiefblaue Flüssigkeit beinahe augenblicklich brandgelb, d. h. gerade so verändert, als ob sie mit Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Chlor, Brom oder Bleisuperoxyd behandelt worden wäre. Und noch war die indigozerstörende Kraft des Oeles nicht erschöpft; denn es konnten dadurch noch drei weitere Grammen meiner Indigolösung entbläut werden, so dass also ein Gewichtstheil unseres Terpenthinöles acht Gewichtstheile der concentrirten Indigolösung zu zerstören vermochte.

Etwas feuchte mit Indigolösung gefärbte Leinwandstreifen wurden im kalten Oele in einigen Stunden, im erhitzten beinahe augenblicklich vollständig gebleicht, wogegen ganz trockene Streifen Tage lang im kalten Oele verweilen mussten, bevor sie ganz weiss erschienen.

Solche blaue Streifen in Flaschen aufgehangen, deren Boden mit Terpenthinöl bedeckt war, wurden in wenigen Tagen bis zu blendender Weisse gebleicht.

2. Wurde unser Terpenthinöl erst von aller in ihm vorhandenen Säure (durch Schütteln mit Natroncarbonatlösung und nachherigen Waschen mit Wasser) befreit, so dass es blaues Lackmuspapier nicht mehr röthete und dann mit reinem Phosphor unter Ausschluss des atmosphärischen Sauerstoffes erwärmt, so zeigte das Oel sofort eine saure Reaction. Wasser mit dem so behandelten Oel geschüttelt, nahm einen Theil der gebildeten Säure auf, welche sich bei näherer Untersuchung als phosphorige Säure erwies; denn das saure Wasser fällte Calomel aus einer Sublimatlösung und entwickelte, hinreichend abgedampft, Phosphorwasserstoffgas.

3. Wurde unserem Oele etwas reine Essigsäure zugefügt und unter jeweiligem Erwärmen mit fein zertheiltem Silber geschüttelt, so bildete sich essigsaures Silberoxyd, was sich leicht daraus abnehmen liess, dass Wasser mit dem Terpenthinöl geschüttelt, die Eigenschaft erlangte, mit Kochsalz oder Salzsäure Chlorsilber zu erzeugen. Diese Thatsache beweist, dass das Terpenthinöl selbst das Silber zu oxydiren vermochte, weshalb die weitere Thatsache nicht auffallen kann, dass unter den eben angeführten Umständen die oxydirbaren Metalle Kupfer u. s. w. in essigsaure Salze verwandelt werden.

4. Schwefligsaures Gas mit Terpenthinöl geschüttelt, verschwand rasch und wurde nun letzteres mit Wasser gewaschen, so enthielt dieses nur Schwefelsäure und keine Spur von schwefliger Säure, falls nämlich eine hinreichende Menge Terpenthinöl in Anwendung kam. Wässerige schweflige Säure mit einer hinreichenden Menge Terpenthinöl geschüttelt wurde natürlich ebenfalls vollständig und rasch in Schwefelsäure übergeführt.

5. Eine Lösung chemisch reinen Jodkaliums mit dem Terpenthinöl geschüttelt, färbte sich sofort braungelb und das Oel röthlich. Erhitzte man beide Flüssigkeiten unter Schütteln, so wurde das Oel braunroth, welche sämmtliche Färbungen von ausgeschiedenem Jod herrühren.

Trockenes Jodkaliumstärkepapier mit dem Oele getränkt, wurde bald braun, und wenn dann mit Wasser befeuchtet auf das Tiefste gebläut. Es ist daher dieses Papier das bequemste Mittel ein Terpenthinöl auf sein Oxydationsvermögen zu prüfen; je stärker sich das Papier bräunt oder bläut, um so reichhaltiger ist es natürlich auch an oxydirender Materie.

Ein Streifen feuchten Ozonreagenspapieres in einer Flasche aufgehangen, deren Boden mit Terpenthinöl bedeckt war, erschien im Laufe weniger Stunden tief gebläut.

6. Goss man in eine siedende Auflösung oxydfreien schwefelsauren Eisenoxyduls unter lebhaftem Schütteln, einiges Terpenthinöl, so verhielt sich dieselbe gerade so, als ob sie mit Ozon, Chlor oder Brom behandelt worden wäre; d. h. es wurde

das Oxydulsalz in sich ausscheidendes basisches schwefelsaures Eisenoxyd und in gelöst bleibendes saures schwefelsaures Oxyd verwandelt. Die gleiche oxydirende Wirkung findet schon in der Kälte, indessen langsamer als in der Wärme statt. Kaum ist nöthig zu sagen, dass gelöstes Eisenchlorür durch unser Terpenthinöl in basisches und saures Eisenchlorid übergeführt wurde.

7. Weisses kaliumhaltiges Eisencyanür mit dem Terpenthinöl geschüttelt, wurde wie durch Ozon, Wasserstoffsuperoxyd, Bleisuperoxyd, Chlor oder Bromwasser sofort aufs Tiefste gebläut.

8. Eine nahezu farblose Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit dem Terpenthinöl geschüttelt, färbte sich in der Kälte nach und nach, in der Siedhitze rasch tiefgelb in Folge der hierbei stattfindenden Umwandelung des Cyanüres in Cyanid.

9. In etwas Wasser fein zertheiltes Schwefelblei mit dem Terpenthinöl unter Schütteln erwärmt, wurde völlig weiss, d. h. in Bleisulfat übergeführt. Durch Schwefelblei ziemlich stark gebräuntes ungeleimtes Postpapier in kaltes Terpenthinöl gelegt, war schon nach einigen Stunden vollkommen weiss, im erhitzten Oele fand die Bleichung des Papieres beinahe augenblicklich statt. Mässig stark gebräunte Schwefelbleipapierstreifen in einer Flasche aufgehangen, deren Boden mit einigem Terpenthinöl bedeckt war, wurden auch bei vollständigem Lichtausschluss im Laufe einiger Stunden völlig weiss.

10. In Wasser fein zertheiltes dreifach Schwefelarsen mit dem Terpenthinöl unter Schütteln erwärmt, entfärbte sich, indem sich der Schwefel in Schwefelsäure, das Arsen in arsenige Säure verwandelte.

Daher kommt es, dass gelbes Schwefelarsenpapier, einige Zeit im Terpenthinöl liegend, vollkommen gebleicht wird.

Es wird kaum der ausdrücklichen Angabe bedürfen, dass noch eine Reihe anderer Schwefelmetalle durch das Terpenthinöl oxydirt werden.

11. Terpenthinöl, das im Stande war sein anderthalbfaches Gewicht meiner Indigolösung zu entbläuen, wurde eine Stunde lang im Sieden erhalten, wobei ich immer das übergegangene Oel wieder in das Destillationsgefäss zurückgoss. Nun das ganze Oel auf sein Indigo zerstörendes Vermögen geprüft, vermochte es nur noch ein Sechstel seines Gewichtes von der

Probeindigolösung zu zerstören. Hieraus erhellt, dass durch diese Erwärmung das Terpenthinöl ⅞ von seiner ursprünglichen Bleichkraft, d. h. der in ihm enthaltenen oxydirenden Materie einbüsste, ohne Zweifel dadurch, dass letztere bei höherer Temperatur auf die Bestandtheile des Oeles oxydirend einwirkte. Durch eine hinreichend lange fortgesetzte Erwärmung des Oeles würde dasselbe ohne Zweifel seiner oxydirenden Eigenschaften gänzlich beraubt werden.

Schliesslich will ich bemerken, dass alles Terpenthinöl, welches bis jetzt von mir untersucht worden ist, das Vermögen zeigte, Indigolösung nach Art des Ozons, Wasserstoffsuperoxydes u. s. w. zu zerstören und überhaupt alle oben erwähnten Oxydationswirkungen hervorzubringen, aber in einem sehr verschiedenen Grade.

Terpenthinöl z. B. wie ich es vom Grosshändler erhielt, vermochte kaum den sechsten Theil seines Gewichtes von der Probeindigolösung zu zerstören, während das Terpenthinöl, mit welchem die oben beschriebenen Versuche angestellt wurden, völlig sein achtfaches Gewicht der Indigotinctur entbläute, so dass also die indigozerstörende oder oxydirende Kraft dieser beiden Oele wie 1 : 50 sich verhielt. Andere von mir untersuchte Terpenthinölarten entbläuten ihr halbes, einfaches, anderthalbfaches, doppeltes u. s. w. Gewicht der Indigolösung; immer zeigte es sich aber, dass das am längsten der Luft ausgesetzt gewesene Oel auch die stärkste Bleichkraft besass oder am kräftigsten oxydirte.

III. Zitronenöl.

Versuche, die ich mit ächtem sicilianischen Zitronenöl, anstellte, zeigten, dass dasselbe hinsichtlich seiner Fähigkeit in Berührung mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft eine eminent oxydirende Materie zu erzeugen, ganz und gar wie das Terpenthinöl sich verhält; denn ich konnte alle die im vorigen Abschnitt erwähnten Oxydationswirkungen in einem ausgezeichneten Grade hervorbringen mit Zitronenöl, das einige Zeit mit Sauerstoff zusammen gestanden hatte.

Auch habe ich gefunden, dass wie alles im Handel vorkommende Terpenthinöl, so auch alles käufliche Zitronenöl, mehr oder weniger *stark*, oxydirend wirkt. Eine Sorte dieses

Oeles, wie ich sie vom Grosshändler erhielt, war im Stande das Dreifache ihres Gewichtes der Probeindigolösung zu zerstören.

An diesem Orte dürfte die Angabe ihren geeigneten Platz haben, dass Korkstöpsel, die längere Zeit zum Verschluss von Terpenthin- oder Zitronenölflaschen gedient, eben so gebleicht und angegriffen aussehen, als ob sie über Ozon, Chlor, Brom oder salpetersäurehaltigen Gefässen gestanden hätten. Der gleiche Fall tritt auch ein bei Korkstöpseln, die längere Zeit lufthaltige Aetherflaschen verschlossen gehalten haben. Es ist überflüssig zu sagen, dass diese Bleichung des Korkes durch die nämliche oxydirende Materie bewerkstelliget wird, welche die im Obigen erwähnten Oxydationswirkungen hervorbringt, z. B. Indigo zerstört u. s. w. Erwähnen will ich jedoch hier des Umstandes, dass ich in einer hiesigen Materialhandlung, die grosse Vorräthe der verschiedenen im Handel vorkommenden ätherischen Oele besitzt, die Beschaffenheit der zum Verschlusse dieser Oele dienenden Korkstöpsel untersucht und gefunden habe, dass manche derselben auf ihrer der Flasche einwärts gerichteten Oberfläche weiss und stark angegriffen waren. Eine solche Beschaffenheit hatten namentlich die Stöpsel von Thymian-, Lavendel- und Wachholderbeerölflaschen.

Bei weiteren Untersuchungen dürfte es sich desshalb herausstellen, dass noch manche andere ätherischen Oele, ähnlich dem Terpenthin- und Zitronenöl sich verhalten werden. Ja ich zweifle nicht daran, dass eine grosse Anzahl organischer Materien, ihrer chemischen Natur nach wesentlich verschieden von den ätherischen Oelen, ebenfalls das Vermögen besitzen, in Berührung mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft eine kräftigst oxydirende Substanz zu erzeugen.

Mir vorbehaltend in einer späteren Abhandlung Umständlicheres zu berichten, will ich vorläufig hier nur so viel sagen, dass die Schalen der rohen Kartoffeln, faules Holz und ähnliche Dinge mehr derartige Substanzen sind und unter geeigneten Umständen mit Hülfe derselben deshalb auch Indigolösung sich zerstören, Schwefelblei in Sulfat sich überführen lässt u. s. w.

Noch will ich beifügen, dass ich allen Grund zu der Annahme habe: Die Ursache des Weiss- und Mürbwerdens des Holzes, wie wir dies im sogenannten Scheinholz sehen, sei ganz dieselbe, welche das Bleichen und Vermürben des Korkes

in den oben angeführten Fällen bewirkte. Es fragt sich nun, was denn die im Aether, Terpenthin-, Zitronenöl u. s. w. bei Anwesenheit freien Sauerstoffes sich bildende oxydirende Materie eigentlich sei. Hierauf vermag ich noch keine bestimmte Antwort zu geben, denn sämmtliche Versuche, die ich in der Absicht anstellte, die fragliche Materie von dem Aether oder den ätherischen Oelen zu trennen, sind bis jetzt vergeblich gewesen, alle Substanzen, die ich mit besagtem Aether und den Oelen in Wechselwirkung brachte und auf das in diesen Flüssigkeiten enthaltene oxydirende Princip wirkten, waren oxydirbarer Natur und bildeten die gleichen Oxydationsproducte, welche bei der Einwirkung des Ozons auf die nämlichen oxydirbaren Substanzen entstehen.

Meine Vermuthung geht deshalb auch dahin, dass die fragliche oxydirende Materie nichts anderes als Sauerstoff sei, der sich in einem chemisch erregten Zustand befindet, ähnlich oder gleich dem, worin wir dieses Element im Ozon, oxydirten Wasser, in metallischen Superoxyden und noch anderen sauerstoffhaltigen Verbindungen (zu welchen ich der Berthollet'schen Ansicht gemäss auch das Chlor, Brom und Jod rechne) kennen gelernt haben. In dieser Vermuthung werde ich nicht wenig bestärkt durch die Thatsache, dass frischer Aether, frisches Terpenthinöl u. s. w. mit ozonisirter Luft geschüttelt, das Ozon daraus rasch aufnehmen und dadurch alle die oxydirenden Eigenschaften erlangen, welche Aether oder Terpenthinöl durch längeres Zusammenstehen mit gewöhnlichem Sauerstoffgas erhält.

Hinsichtlich der vorhin gestellten Frage scheint mir das Verhalten des Guajaks zum Sauerstoff sehr beachtenswerth zu sein. Die frische geistige Lösung dieses Harzes wird nach meinen Erfahrungen durch stark insolirten Sauerstoff, durch Ozon und eine Reihe von Superoxyden gebläut, weshalb ich annehme, dass das blaue Guajak nichts anderes sei, als eine lockere Verbindung des Harzes mit chemisch erregtem Sauerstoff, vergleichbar der blauen lockern Verbindung, welche die Stärke mit dem Jod eingeht.

Thatsache ist nun, dass dieser das Harz bläuende erregte Sauerstoff dem Guajak wieder entzogen und übergetragen werden kann auf *andere sauerstoffgierige* Substanzen, z. B. auf

Phosphor, die leichter oxydirbaren Metalle, schweflige Säure, Schwefelmetalle u. s. w. Es verhält sich somit die gebläute Guajaktinctur hinsichtlich ihrer oxydirenden Eigenschaften ganz ähnlich dem Aether, Terpenthin-, Zitronenöl u. s. w., die längere Zeit mit gewöhnlichem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft in Berührung gestanden.

Der im blauen Guajak enthaltene erregte Sauerstoff kann auch oxydirend auf organische Materien und zwar auf die oxydirbaren Bestandtheile dieses Harzes selbst einwirken. Nach meinen Versuchen erhält sich im Schatten die blaue Farbe des festen Guajaks, wie es aus der blauen Guajaktinctur durch Fällung mit Wasser erhalten wird, auf unbestimmte Zeit, während das gleiche blaue Harz in Weingeist gelöst nach und nach von selbst und zwar schneller in der Wärme als in der Kälte wieder sich entfärbt. Frische Guajaktinctur durch Mangan- oder Bleisuperoxyd so tiefblau wie Indigolösung gefärbt, wird bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe einiger Stunden wieder braungelb; und bläut man dieselbe zu wiederholten Malen mit den genannten Mitteln, sie immer wieder von selbst sich entfärben lassend, so verliert endlich die Harzlösung die Eigenschaft, durch irgend ein Mittel sich bläuen zu lassen. Die ursprüngliche Beschaffenheit des Guajaks wird somit durch wiederholte Bläuungen und freiwillige Entfärbungen nach und nach verändert, was seinen Grund wohl nur darin haben kann, dass der mit dem Harze anfänglich nur locker verbundene erregte Sauerstoff allmählich auf die oxydirbaren Bestandtheile des Guajaks einwirkt und dessen chemische Constitution verändert.

Wenn nun das Guajak einer solchen lockeren Verbindung mit chemisch erregtem Sauerstoff fähig ist, so könnten dies auch der Aether des Terpenthinöls und noch manche andere organischen Materien sein; und ebenso lässt sich vermuthen, dass wie der im gelösten Guajak vorhandene erregte Sauerstoff nach und nach auf die Bestandtheile des Harzes oxydirend einwirkt und dessen chemischen Bestand verändert, dies auch der gleich beschaffene, im Aether, Terpenthinöl u. s. w. vorhandene Sauerstoff thue, somit also die in diesen Flüssigkeiten stattfindenden langsamen Oxydationen und die damit verknüpfte Bildung von Essigsäure, Kohlensäure, Harzen u. s. w. nicht durch den ge-

wöhnlichen, sondern chemisch erregten Sauerstoff bewerkstelligt würden.

Wie bereits gesagt, vermuthe ich, dass der in der blauen Guajaklösung, im Aether und in einigen ätherischen Oelen vorhandene erregte Sauerstoff in einem Verbindungszustande sich befinde, ähnlich dem, in welchem das Jod in der Jodstärke existirt. Die Verbindung des Guajaks mit erregtem Sauerstoff ist sonderbarer Weise auch gerade so gefärbt, wie die der Stärke mit Jod, weshalb das gewöhnliche Guajak im gelösten Zustand ebenso gut als Reagens auf erregten Sauerstoff dienen kann, als Stärke in gelöster oder Kleisterform auf freies Jod. Wie aber das letztere noch mit vielen andern organischen Materien sich vergesellschaften kann in einer lockeren Weise, ähnlich der, in welcher es sich mit der Stärke vereinigt, ohne dass derartige Verbindungen blau sind, so dürfte auch der erregte Sauerstoff mit einer Reihe organischer Substanzen so verbunden sein, wie er es mit dem Guajak ist, ohne dass diese Verbindungen die blaue Färbung des Ozonguajaks zeigen. Eine weitere bemerkenswerthe Aehnlichkeit zwischen der in Wasser gelösten Jodstärke und der gebläuten Guajaktinctur besteht darin, dass beide Flüssigkeiten von selbst sich entbläuen.

Der Grund der spontanen Entbläuung der wässerigen Jodstärke, liegt unstreitig darin, dass das Jod durch die Vermittelung des Wassers oxydirend auf die Stärke einwirkt und Jodwasserstoffsäure sich bildet. Wird die gleiche in Wasser gelöste Stärke wiederholt durch Jod gebläut, und lässt man die Flüssigkeit immer wieder freiwillig sich entfärben, so verliert endlich die Stärke die Fähigkeit sich durch freies Jod bläuen zu lassen, was beweisst, dass hierbei der chemische Bestand derselben verändert wird. Die freiwillige Entfärbung der blauen Guajaktinctur, ist, wie schon bemerkt worden, höchst wahrscheinlich darin begründet, dass der darin enthaltene erregte Sauerstoff nach und nach Oxydationswirkungen auf das Guajak hervorbringt und dadurch ebenfalls die chemische Constitution desselben so verändert, dass es durch erregten Sauerstoff nicht mehr gebläut werden kann. Die beiden Flüssigkeiten zeigen ihre Entbläuung rascher in der Wärme, als in der Kälte.

Es ist weiter oben angeführt worden, dass der Aether und das Terpenthinöl *durch* längeres Erwärmen ihre oxydirenden

Eigenschaften ebenfalls einbüssen, sie also in dieser Beziehung sich ganz ähnlich der wässerigen blauen Jodstärke und der gebläuten Guajaktinctur, d. h. des im Weingeist gelösten Ozonguajaks, verhalten.

Sollte ich nun meine ganze Meinung über die Natur und Entstehung des im Aether, Terpenthinöl u. s. w. angetroffenen oxydirenden Principes sagen, wie ich sie mir aus den bis jetzt vorliegenden Thatsachen gebildet habe, so würde dieselbe etwa folgendermassen lauten:

Der Aether, das Terpenthinöl u. s. w., indem sie gewöhnlichen Sauerstoff aufnehmen, versetzen dieses Element (vielleicht unter Mithülfe des Lichtes*) in den gleichen chemisch erregten Zustand, in welchen der gewöhnliche Sauerstoff durch Berührung mit Phosphor gebracht werden kann. Der so veränderte Sauerstoff geht dann eine lockere Verbindung mit dem Aether, Terpenthinöl u. s. w. ein, und nun erst beginnt jener auf die sauerstoffgierigen Bestandtheile der mit ihm vergesellschafteten organischen Materien oxydirend einzuwirken und Essigsäure, Kohlensäure, Harze u. s. w. zu bilden, gerade so wie dies geschieht bei der Berührung des Phosphors mit Sauerstoff. In diesem Falle wandelt zu allernächst auf eine uns noch völlig unbegreifliche Weise der Phosphor den gewöhnlichen Sauerstoff in Ozon um, und erst wenn dies geschehen, nimmt die Oxydation des Phosphors, d. h. die Bildung der phosphorigen Säure und Phosphorsäure ihren Anfang. Und wie unter gegebenen Umständen in derselben Zeit mehr Ozon durch den Phosphor erzeugt wird, als er verbraucht und eben deshalb diese Substanz zur Erzeugung des Ozons so bequem sich benutzen lässt, so entsteht auch unter gegebenen Umständen bei der Berührung des Aethers, Terpenthinöls u. s. w. mit gewöhnlichem Sauerstoff mehr der oben besprochenen oxydirenden Materie, als hiervon zur Oxydation dieser Flüssigkeiten verwendet wird; woher es eben kommt, dass bei andauernder Berührung derselben mit gewöhnlichem Sauerstoff in ihnen der erregte Sauerstoff bis zu einer

*) Ich habe thatsächliche Gründe anzunehmen, dass das Licht die Bildung der in Aether, Terpenthinöl u. s. w. angetroffenen oxydirenden Materie wesentlich begünstiget; nähere Angaben hierüber sollen später *erfolgen.*

sehr merklichen Menge anhäufen lässt. Der Unterschied zwischen beiden Fällen von Ozonerzeugung würde demnach im Wesentlichen nur darin bestehen, dass im ersten Falle das nicht zur Oxydation des Phosphors verwendete Ozon seiner Gasförmigkeit halber in die umgebende Luft sich zerstreut, während im anderen Falle das oxydirende Princip vom Aether oder den ätherischen Oelen zurückgehalten wird oder mit denselben eine lockere Verbindung eingeht.

Wenn es für mich so gut als gewiss ist, dass gewöhnlicher Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur nicht einmal mit dem so leicht oxydirbaren Phosphor sich verbinden kann und jenes Element erst in Ozon übergeführt sein muss, bevor es bei gewöhnlicher Temperatur auf den Phosphor einzuwirken vermag; und wenn es ferner einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit hat, dass auch die langsame Oxydation, welche der Aether, das Terpenthinöl u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur erleiden, ebenfalls nicht durch den gewöhnlichen, sondern den veränderten Sauerstoff, wie wir ihn im Ozon kennen gelernt haben, bewerkstelliget werde, so liegt die Vermuthung nicht ferne, dass der gewöhnliche Sauerstoff als solcher unfähig sei, mit irgend einer Materie bei gewöhnlicher Temperatur sich chemisch zu vereinigen und somit allen langsamen Oxydationen die Umänderung des gewöhnlichen Sauerstoffes in chemisch erregten oder Ozon vorangehe. Dass wir diese Zustandsveränderung des Sauerstoffs nicht in allen Fällen langsamer Oxydation so wahrnehmen, wie z. B. bei derjenigen des Phosphors, Aethers, Terpenthinöls u. s. w. könnte möglicher Weise darin seinen Grund haben, dass verschiedene der langsamen Oxydation fähige Materien unter sonst gleichen Umständen mit verschiedener Stärke umändernd auf den gewöhnlichen Sauerstoff einwirken, d. h. dass gewisse Substanzen all den von ihnen erregten Sauerstoff sofort aufnehmen, während andere Materien, wie z. B. der Phosphor, Terpenthinöl u. s. w. in derselben Zeit mehr Ozon hervorbringen, als sie zu verzehren im Stande sind. Mit Bezug auf diese Ansicht erscheint mir die Thatsache von Bedeutung, dass wir in manchen Fällen nach Belieben die Umstände so zu bestimmen vermögen, dass eine der langsamen Oxydation fähige Materie entweder all den von ihr erregten Sauerstoff sofort aufnimmt, oder aber einen Ueberschuss *an Ozon* erzeugt. Ein ausgezeichnetes Bei-

spiel dieser Art haben wir im Phosphor, der bekanntlich bei einigen Graden über Null anfängt zu leuchten, und sich zu oxydiren, ohne aber hierbei freies Ozon zu erzeugen, bei etwa 8° aber schon etwas freies Ozon auftreten lässt und bei 18—20° hiervon merklich starke Mengen hervorbringt. Um noch ein Wort zu sagen über die Thatsachen, von denen oben die Rede gewesen, so scheinen sie mir ein Fundamentalphänomen zu zeigen, dem wir in den verschiedensten Formen, auf mehreren Gebieten, namentlich auf dem der organischen Natur begegnen. Ich vermuthe daher auch schon längst, dass die chemisch-physikalischen Oxydationswirkungen hervorgebracht werden, in einer Weise ganz ähnlich derjenigen, in welcher der Sauerstoff auf das Terpenthinöl wie auf den Phosphor einwirkt. Hierher rechne ich vor Allem die Veränderung, welche das Blut im Körper durch die eingeathmete atmosphärische Luft erleidet und bin der Meinung, dass unter dem Einfluss irgend eines Blutbestandtheiles der mit diesem in Berührung tretende atmosphärische Sauerstoff eine Zustandsveränderung erleidet und dann erst die Oxydation des Blutes, d. h. die Erzeugung von Kohlensäure u. s. w. beginne.

Wenn andere Chemiker die hier beschriebenen Thatsachen besser, als ich es zu thun versucht habe, zu deuten wissen, so wird sich dessen Niemand mehr freuen, als ich; denn an meinen Ansichten liegt mir Nichts, Alles aber am Besitz der Wahrheit.

Nachschrift.

Ueber die technische Seite, welche die oben erwähnten Thatsachen sicherlich darbieten, wollte ich nichts sagen, es Anderen überlassend etwaige Anwendungen davon zu machen. Indessen möchte ich hier doch auf Einiges aufmerksam machen. Wenn es gegründet ist, dass das allmähliche Verdunkeln der Oelgemälde auf einer langsamen Umwandelung des den Farben beigemengten Bleiweisses in Schwefelblei beruht und es mit der Angabe Thenard's seine Richtigkeit hat, dass durch die Behandlung der braun gewordenen Gemälde mit oxydirtem Wasser dieselben wieder ihre ursprüngliche Farbenfrische erhalten, so sollte man erwarten, dass auch Terpenthinöl, reich an oxydirender Materie die gleiche Wirkung hervorbringe; denn wie das

Wasserstoffsuperoxyd wandelt auch Terpenthinöl von der erwähnten Beschaffenheit das Schwefelblei in farbloses Bleisulfat um. — Ebenso dürfte es wünschenswerth sein mit ähnlichem Terpenthin- oder Zitronenöl physiologische Versuche anzustellen, denn es lässt sich beinahe mit Gewissheit voraussagen, dass Terpenthinöl, frei von dem oxydirenden Princip anders wirken wird, als solches, das reich an erregtem Sauerstoff ist.

XIII.

Ueber das Aloïn, das krystallinische wirksame Princip der Barbados-Aloë.

Von

J. Stenhouse.

(Phil. Magaz. XXXVII, 481.)

Vor ungefähr zwei Monaten erhielt ich von Herrn Thomas Smith, Apotheker in Edinburgh eine braungelbe krystallinische Substanz, welche derselbe aus der Barbados-Aloë dargestellt hatte. Die von Herrn Smith befolgte Darstellungsweise bestand darin, die sorgfältig getrocknete Aloë mit einer gewissen Menge Sand zu mengen, um ein Zusammenbacken zu verhüten, die dadurch erhaltene Masse wiederholt mit kaltem Wasser auszuziehen und die Flüssigkeiten im Vacuum bis zur Syrupsconsistenz abzudampfen. Nachdem das Extract zwei bis drei Tage lang an einem kalten Orte gestanden hatte, bildeten sich darin kleine körnige Krystalle von gelbbrauner Farbe. Es ist dies die rohe Substanz, welche von Smith mit dem Namen *Aloïn* bezeichnet worden ist. Diese gelbbraunen Krystalle waren mit einer grünlichbraunen Substanz gemengt, welche an der Luft eine schwarzbraune Farbe annahm; noch schneller trat diese Farbenveränderung beim Sieden ein. Behufs der Reinigung dieser Aloïnkrystalle wurden dieselben zuerst zwischen Fliesspapier gepresst und dann wiederholt aus heissem Wasser umkrystallisirt, bis sie eine blass schwefelgelbe Farbe angenommen hatten. Die wässerige Aloïnlösung darf nicht bis zum Sieden erhitzt werden,

da schon durch Anwendung einer Temperatur von 66°, ebenso wie bei 100° eine Oxydation und Zersetzung des Aloïns stattfindet. Als die gereinigten Aloïnkrystalle in heissem Alkohol gelöst wurden, setzten sie sich aus dieser Lösung beim Erkalten in sternförmig gruppirten prismatischen Nadeln ab. Wenn diese Krystalle nur noch eine blassgelbe Farbe haben, so verändern sie sich beim Trocknen nicht mehr in der Luft und können als reines Aloïn betrachtet werden. Das Aloïn reagirt nicht auf Reagenzpapiere. Sein Geschmack ist anfangs süsslich, hintennach aber intensiv bitter. Es löst sich fast nicht in kaltem Wasser und kaltem Weingeist, leicht aber in den beiden, etwas erwärmten Flüssigkeiten. Das Löslichkeitsverhältniss nimmt mit der Temperaturerhöhung bedeutend zu. Die Farbe dieser Lösungen ist blassgelb. Das Aloïn löst sich in der Kälte in kohlensauren und ätzenden Alkalien leicht auf und bildet dunkelorangegelb gefärbte Lösungen, deren Farbe in Folge schneller Oxydation, in eine dunkelbraune übergeht. Reines und kohlensaures Ammoniak verhalten sich genau auf dieselbe Weise. Wird Aloïn mit Alkalien oder mit starken Säuren gekocht, so verwandelt es sich in ein dunkelbraunes Harz. Eine Chlorkalklösung giebt mit Aloïn ebenfalls eine dunkelorangegelbe Färbung, welche bald in eine dunkelbraune übergeht. Aloïn giebt mit Quecksilberchlorid, salpetersaurem Silberoxyd und neutralem essigsaurem Bleioxyd keinen Niederschlag. Ebenso verhält es sich gegen eine verdünnte Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd; in einer concentrirten aber entsteht ein dunkelgelber Niederschlag, der sich ziemlich leicht in kaltem Wasser löst und deshalb nur schwierig auszuwaschen ist. Dieser Niederschlag ist sehr veränderlich und nimmt schon nach kurzer Zeit an der Luft eine braune Farbe an.

Wenn gepulvertes Aloïn in kleinen Quantitäten und allmählich in kalte rauchende Salpetersäure eingetragen wird, so löst es sich ohne Entwickelung salpetriger Dämpfe auf und bildet eine rothbraune Lösung. Setzt man zu derselben eine grössere Menge concentrirter Schwefelsäure, so entsteht ein gelber Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen beim Erhitzen explodirt. Diese Verbindung enthält Salpetersäure. Es gelang mir nicht, dieselbe krystallinisch darzustellen; beim Auflösen in Alkohol schien sie sich zu zersetzen. Wenn Aloïn einige Zeit

mit concentrirter Salpetersäure digerirt wird, so entwickeln sich salpetrige Dämpfe in grosser Menge und das Aloïn ist in Chrysamminsäure übergegangen, ohne dass etwas Nitrophenissäure entstanden wäre, wie es bei einer gleichen Behandlung der rohen Substanz der Fall ist. Es wurde Aloïn mit einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure gekocht. Die chlorwasserstoffsaure Lösung wurde zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol digerirt. Der grösste Antheil des Alkohols wurde durch Destillation entfernt; der Rückstand gab bei der freiwilligen Verdunstung einen Syrup, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war. Es hatte sich keine Spur von Chloranil erzeugt.

Bei der trocknen Destillation giebt das Aloïn ein flüchtiges, aromatisch riechendes Oel und eine ziemliche Menge harziger Substanz. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es und verbrennt mit hellgelber rauchender Flamme. Es hinterlässt eine schwierig zu verbrennende Kohle, die bei stärkerem Erhitzen endlich verschwindet, ohne eine Spur Asche zu hinterlassen.

Das im leeren Raume getrocknete Aloïn wurde mittelst chromsauren Bleioxyds auf gewöhnliche Weise analysirt:

I. 0,2615 Grm. Aloïn gaben 0,5695 Grm. Kohlensäure und 0,14 Grm. Wasser.

II. 0,2415 Grm. Aloïn gaben 0,5250 Grm. Kohlensäure und 0,126 Grm. Wasser.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	I.	II.
Kohlenstoff	59,39	59,24
Wasserstoff	5,97	5,79
Sauerstoff	34,64	34,97
	100,00	100,00.

Die Formel

$$C_{34}H_{19}O_{15}$$

erfordert,

34C	2550,0	59,47
19H	237,0	5,54
15O	1500,0	35,09
	4287,5	100,00.

Wie ich aber sogleich zeigen werde, ist die wahre Formel des Aloïns

$$C_{34}H_{18}O_{14}, HO$$

d. h. Aloïn mit einem *Aequivalent* Wasser.

Das im Vacuum getrocknete Aloïn wurde fünf bis sechs Stunden lang im Wasserbade getrocknet und darauf analysirt.

I. 0,251 Grm. bei 100° getrocknetes Aloïn gaben 0,550 Grm. Kohlensäure und 0,128 Grm. Wasser.

II. 0,2535 Grm. derselben Substanz gaben 0,564 Grm. Kohlensäure und 0,129 Grm. Wasser.

III. 0,234 Grm. derselben Substanz gaben 0,521 Grm. Kohlensäure und 0,114 Grm. Wasser.

In 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	60,51	60,67	60,72
Wasserstoff	5,66	5,65	5,42
Sauerstoff	33,83	33,68	33,86
	100,00	100,00	100,00.

Die Formel

$$C_{34}H_{18}O_{14}$$

erfordert

34C	2550	61,07
18H	225	5,39
14O	1400	33,54
	4175	100,00.

Das zu diesen Analysen angewendete Aloïn stammte von drei verschiedenen Darstellungen. Diese Resultate zeigen, dass die wahre Formel des wasserfreien Aloïns $C_{34}H_{18}O_{14}$ und dass das im leeren Raume getrocknete Aloïn Hydrat mit einem Aequivalent Wasser ist.

Wenn Aloïn länger als sechs Stunden im Wasserbade erhitzt wird, so fährt es fort, Wasser zu verlieren, und unter theilweiser Zersetzung bildet sich ein bräunliches Harz. Das Gewicht nahm fortwährend ab, als das Aloïn acht Tage und länger erhitzt wurde. Wird das Aloïn schnell bis auf 150° erhitzt, so schmilzt es zu einer braunen Masse, die nach dem Erkalten hart und zerbrechlich wie Colophonium erscheint. Diese Masse enthält indess eine ziemliche Menge unverändertes Aloïn, wovon man sich überzeugen kann, wenn man die aus der alkalischen Lösung erhaltenen Krystalle analysirt. Das übrige Aloïn ist wahrscheinlich durch Oxydation in ein braunes nicht krystallisirbares Harz übergegangen.

Brom-Aloïn. Wenn man zu einer wässerigen kalten Aloïnlösung Brom im Ueberschusse setzt, so entsteht sogleich ein

reichlicher gelber Niederschlag, welcher beim Stehen an Quantität noch zunimmt. Die überstehende Flüssigkeit reagirt in Folge der Bildung von Bromwasserstoffsäure sauer. Der Niederschlag wird zur Entfernung der anhängenden Säure mit kaltem Wasser ausgewaschen und darauf in heissem Alkohol gelöst. Aus dieser Lösung setzen sich beim Erkalten sternförmig gruppirte, gelbe Nadeln ab.

Diese Brom-Aloïnkrystalle sind weit grösser, weit schöner gelb und von grösserem Glanz, als die Krystalle von Aloïn. Brom-Aloïn verhält sich gegen Reagenspapiere indifferent, und löst sich in kaltem Wasser und kaltem Weingeist nicht so leicht als Aloïn; in heissem Alkohol ist es leicht löslich.

I. 0,421 Grm. der im Vacuum getrockneten Substanz gaben 0,547 Grm. Kohlensäure und 0,103 Grm. Wasser.

0,856 Grm. gaben 0,848 Grm. AgBr = 42,16 p. C. Brom.

II. 0,300 Grm. Substanz gaben 0,391 Grm. Kohlensäure und 0,078 Grm. Wassser.

0,661 Grm. gaben 0,649 Grm. AgBr = 0,2762 Grm. = 41,78 p. C. Brom.

	Theorie.		I.	II.
34C	2550,00	35,73	35,43	35,53
15H	187,50	2,62	2,71	2,86
14O	1400,00	19,63	19,70	19,83
3Br	2998,89	42,02	42,16	41,78
	7137,39	100,00	100,00	100,00.

Das zu diesen Analysen angewendete Brom-Aloïn rührte von zwei verschiedenen Darstellungen her. Aus den vorstehenden Analysen folgt, dass die Bromverbindung Aloïn $C_{34}H_{18}O_{14}$ ist, in welchem drei Aequivalente Wasserstoff durch drei Aequivalente Brom ersetzt sind. Die Formel des Brom-Aloïns ist demnach

$$C_{34}\left.\begin{matrix}H_{15}\\Br_3\end{matrix}\right\}O_{14}$$

Wenn man einen Strom Chlorgas anhaltend durch eine kalte wässerige Lösung von Aloïn leitet, so entsteht ein dunkelgelber Niederschlag, der zum Theil aus einer Chlorverbindung besteht. Da dieselbe aber nicht krystallinisch erhalten werden konnte, so analysirte ich diesen Körper nicht. In diesem Falle wirkt also Chlor, ebenso wie bei anderen leicht zersetzbaren organischen Substanzen wie z. B. Orcin so heftig ein, dass der Kör-

per zerstört wird und nicht krystallisirbare Harze erzeugt werden. Brom wirkt hingegen minder heftig ein, so dass, wie mit dem Orcin und Aloïn krystallinische Verbindungen entstehen.

Es ist den practischen Aerzten längst bekannt, dass das wässerige Aloëextract bei weitem das wirksamste Präparat der Aloë ist. Der Grund dieser Wirksamkeit ist nun erklärt, da das durch Ausziehen der Aloë mit kaltem Wasser erhaltene Extract fast alles Aloïn enthält, während der grösste Theil des Harzes ungelöst zurück bleibt. Herr Smith theilt mir mit, dass bei einer Reihe angestellter Versuche 2—4 Gran Aloïn besser wirkten als 10—15 Gran gewöhnliche Aloë. Ich meine deshalb, dass in der Zukunft das Aloïn der rohen Aloë als Arzneimittel vorzuziehen sein dürfte.

Ich versuchte Aloïn durch Behandeln beträchtlicher Mengen von Barbados-, Cap- und Sucotrinaloë zu erhalten. Diese Aloësorten wurden mit kaltem Wasser macerirt und die erhaltenen wässerigen Lösungen im Wasserbade bis zum dünnen Extracteconsistenz abgedampft. Meine Bemühungen waren aber vergebens. Die in den Extracten dieser verschiedenen Aloësorten enthaltenen Unreinigkeiten übten in Verbindung mit dem Sauerstoff der Luft einen solchen Einfluss auf das Aloïn aus, dass dasselbe nicht krystallinisch erhalten werden konnte. Das Aloïn kann deshalb nur durch Verdampfen der kalten wässerigen Aloëlösung im Vacuum krystallinisch erhalten werden; ist das Aloïn aber einmal krystallisirt und von allen den so schädlich einwirkenden Unreinigkeiten befreit, so lässt sich dasselbe aus einer wässerigen Lösung bei Zutritt der Luft krystallisirt erhalten.

Obgleich das Aloïn bis jetzt nur aus der Barbadosaloë dargestellt worden war, so hegte ich doch kaum einige Zweifel über das Vorkommen dieses Stoffes in der Cap- und in der Sucotrinaloë. Jedenfalls ist aber die Menge des in der Capaloë enthaltenen Aloïns weit geringer, als in den andern beiden Arten, da bekanntlich die Capaloë schwächer wirkt und die meisten Unreinigkeiten enthält. Ich erinnere daran, dass Aloïn beim Digeriren mit Salpetersäure in Schunck's Chrysamminsäure verwandelt wird. Nun geben aber alle drei Aloësorten Chrysamminsäure; Capaloë allerdings die bei weitem kleinste Menge, gemengt mit Oxalsäure und viel Nitrophenissäure. Man kann da-

her mit allem Rechte annehmen, dass alle drei Aloësorten Aloïn enthalten.

Seitdem das Vorstehende geschrieben worden ist, zeigte mir Herr Smith an, dass er weder aus der Cap- noch aus der Sucotrinaloë krystallisirtes Aloïn erhalten habe. Herr Smith zweifelt nicht, dass beide Aloësorten Aloïn enthalten, wahrscheinlich aber mit Harz und anderen Substanzen in solcher Menge gemischt, dass die Krystallisation dieses Stoffes verhindert wird. Was die Ansicht Smith's bestätigt, ist der Umstand, dass, wenn rohe Aloïnkrystalle mit der Mutterlauge der Barbadosaloë in Berührung blieben, dieselben verschwinden und in eine nicht krystallisirbare Substanz übergehen. Ich habe dasselbe mit der Mutterlauge von ziemlich reinem Aloïn beobachtet. Diese Mutterlauge wurde dunkler und dunkler; als ich grössere Mengen von Krystallen in dieselbe eintrug, so krystallisirte kein Aloïn aus der Flüssigkeit heraus und das Ganze war in eine dunkel gefärbte Masse übergegangen.

Im Jahre 1846 veröffentlichte E. Robiquet eine Untersuchung über die Sucotrinaloë *). Durch Behandeln der wässerigen concentrirten Lösung dieser Aloë mit basisch-essigsaurem Bleioxyd, erhielt derselbe einen braungelben Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgewaschen wurde. Durch Zersetzen dieser Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen der Lösung bis zur Trockniss, wurde eine farblose Masse erhalten, in welcher nichts krystallinisches zu entdecken war. Robiquet analysirte diesen Körper, welchem er den Namen Aloëtin gab und erhielt dabei folgende Resultate:

	In 100 Theilen.
8C =	27,7
14H =	10,8
10O =	61,5
	100,0.

Ist demnach Robiquet's Aloëtin wirklich eine bestimmte chemische Verbindung, was jedoch nicht bewiesen ist, so unterscheidet sich dasselbe wesentlich von dem in der vorstehenden Abhandlung beschriebenen Aloïn.

*) Dies. Journal XXXIX, 178.

XIV.

Neue Beobachtungen über die Umwandelung der Weinsäure und Traubensäure in der Wärme.

Von

E. Fremy.

(*Compt. rend. XXXI. 890.*)

Als ich vor einigen Jahren die Einwirkung der Wärme auf die Weinsäure und Traubensäure untersuchte, fand ich, dass diese Säuren, ehe sie Brenzproducte geben, nach und nach ihr Hydratwasser verlieren und eine Reihe von neuen Säuren erzeugen, die sich von den ursprünglichen Säuren durch ihre allgemeinen Eigenschaften und durch ihre Sättigungscapacität unterscheiden. Ich zeigte ausserdem, dass diese Säuren mit Wasser zusammengebracht, wieder in die ursprünglichen Säuren übergehen. Durch diese Beobachtungen wurde ich veranlasst, die Modificationen der Weinsäure und Traubensäure mit denjenigen zu vergleichen, welche aus der Phosphorsäure durch die Einwirkung der Wärme entstehen.

In der neueren Zeit haben die Herren Laurent und Gerhardt*) meine Arbeit wiederholt und sind zu Resultaten gekommen, die in mehreren wesentlichen Punkten von den von mir gefundenen abweichen. Die allgemein anerkannte Geschicklichkeit dieser beiden Chemiker, die unbestreitbare Wichtigkeit des Gegenstandes und endlich die Betheiligung eines der ersten Physiker bei einer rein chemischen Frage waren für mich Veranlassung genug, den Werth der mir gemachten Einwürfe mit der grössten Sorgfalt zu prüfen. Nachdem ich nun alle von Laurent und Gerhardt beschriebenen Versuche wiederholt und meine erste Arbeit einer vollständigen Revision unterworfen habe, bin ich zu der Ueberzeugung gelangt, dass die Kritik dieser Herren eine nicht gegründete ist. Im Folgenden gebe ich die aus meiner Arbeit gezogenen Schlüsse und behalte mir vor, die Details derselben später zu veröffentlichen, damit die Che-

---

*) *Dies.* Journal LXVI, 360.

iker sich von der Genauigkeit meiner Angaben überzeugen önnen.

Diese Schlüsse sind folgende:

1. Die Weinsäure und Traubensäure bilden, ehe sie Brenzoducte liefern, eine jede drei Säuren, die sich von den urrünglichen Säuren durch ihre allgemeinen Eigenschaften, durch Hydratwasser so wie durch ihre Sättigungscapacität unterheiden und bei Gegenwart von Wasser wieder in die ursprünghen Säuren übergehen.

Ich habe also in dieser ersten Abtheilung meiner Arbeit ine früheren Beobachtungen bestätigt und glaube bewiesen zu ben, dass Laurent und Gerhardt allerdings die Namen r von mir entdeckten Säuren verändert, zu den Thatsachen, lche die Destillation der Weinsäure characterisiren, aber nichts ues hinzugefügt haben.

2. Der Hauptzweck der Abhandlung von Laurent und erhardt war der, zu zeigen, dass die Modificationen, deren itstehung ich einem Wasserverlust zuschrieb, nur einfach von merischen Veränderungen herrührten und dass das Hydratisser auf die Sättigungscapacität der Säuren ohne Einss sei.

Damit diese Theorie angenommen werden könne, waren alysen und genaue Beobachtungen unerlässlich, aber alle alysen, alle Beobachtungen, die ich vorgenommen und angellt habe, befinden sich mit der Hypothese der Herren Launt und Gerhardt in Widerspruch.

Die Modificationen der Weinsäure und Traubensäure, welche f die Sättigungscapacität von Einfluss sind, erfolgen zwischen 0—175°. Bei dieser Temperatur entwickelt sich aus den uren Wasser, dessen Menge mit der erzeugten Modification zummt. Die modificirten Säuren gehen im Gegentheil in die sprünglichen über, wenn man ihnen das durch die Wärme rloren gegangene Wasser wieder giebt. Analysirt man endh die modificirten Säuren, so findet man, dass sie sich von n ursprünglichen Säuren durch die Elemente des Wassers unrscheiden. Ich begreife nicht, wie es im Angesicht aller dier Thatsachen möglich war, den Einfluss des Wassers auf die odificationen der Weinsäure und Traubensäure zu verkennen.

3. Die Herren Laurent und Gerhardt haben mit Hülfe

der Wage den Wasserverlust bestimmen wollen, den die Weinsäure bei einer Temperatur von 170° erleidet; ich bin erstaunt, dass so geübte Beobachter übersehen haben, dass Weinsäure bei 170° nicht nur Wasser, sondern auch eine flüchtige Säure liefert, welche dem Destillat einen unerträglich sauren Geschmack ertheilt.

Ich sehe mich deshalb veranlasst, die Genauigkeit aller Beobachtungen Laurent's und Gerhardt's, die sich auf die Bestimmung des aus der Weinsäure entwickelten Wassers und auf die Erscheinungen der Umlagerung der Moleküle d. h. auf Veränderungen der Eigenschaften, bei welchen kein Gewichtsverlust stattfindet, beziehen, auf das Bestimmteste zu bestreiten, weil bei 170° und selbst noch unter dieser Temperatur die Weinsäure Wasser und ausserdem einen Theil ihrer eigenen Substanz verliert.

4. Was die Umwandelungen anbelangt, die durch einen kleinen Zusatz von Wasser zu geschmolzener Weinsäure hervorgebracht wurden und den Beweis liefern sollten, dass der Wasserverlust nicht die Ursache der entstandenen Modificationen sei, so zeige ich im Gegentheil in meiner Arbeit durch zahlreiche Versuche, dass das unter diesen Umständen hinzugesetzte Wasser die Erscheinungen der Entwässerung nicht hindert.

5. Ohne mich bei den analytischen Details aufzuhalten, bemerke ich jedoch, dass ich die Sättigungscapacität der in meiner ersten Abhandlung studirten Säuren bestätigt gefunden habe, und dass ich unmöglich mit den Herren Laurent und Gerhardt annehmen kann, dass reiner tartralsaurer Kalk dadurch darzustellen sei, dass man Alkohol zu einer Flüssigkeit giesse, welche vier bis fünf verschiedene Substanzen enthält. Das niederfallende klebrige Salz muss nothwendigerweise eine gewisse Menge in der Flüssigkeit gelöster fremder Körper enthalten. Ich glaube deshalb, dass diese Chemiker oft unreine Salze analysirten und dass darin der Grund der Differenz zwischen ihren analytischen Resultaten und den meinigen zu suchen sei.

Nachdem ich nun durch Elementaranalysen und durch neue Beobachtungen gezeigt habe, dass die Bildung der Modificationen der Weinsäure und der Traubensäure stets von Wasserentwickelung begleitet ist, und dass dieselben nach und nach zerstört werden, in dem Masse, als die modificirten Säuren das durch

die Wärme ausgetriebene Wasser wieder aufnehmen, hebe ich von Neuem hervor, dass das Wasser auf die Sättigungscapacität gewisser organischer Säuren von Einfluss ist und dass die Modificationen der Weinsäure und Traubensäure nicht allein durch eine isomerische Umwandlung entstehen.

XV.

Untersuchungen über das Gold.

Von

E. Fremy.

(Compt. rend. XXXI, 893.)

Das Gold ist unter allen den Metallen, welche sich am leichtesten rein darstellen lassen, dasjenige, was noch am wenigsten untersucht worden ist. Die Reihe der Oxydationsstufen ist jedenfalls noch unvollständig und die Verbindungen der Goldoxyde mit den Säuren und Alkalien sind kaum bekannt.

Die chemische Natur des Goldes ist jedoch von grossem Interesse; es ist bekannt, dass dieses Metall ähnlich dem Arsenik, Bor und Silicium, bei seiner Verbindung mit Sauerstoff hauptsächlich Säuren zu bilden strebt.

Ehe ich die wichtigsten Goldverbindungen, wie die Chlorüre, den Purpur des Cassius, das Knallgold u. s. w. einer Untersuchung unterwarf, hielt ich es für nöthig, zunächst die Verbindungen des Goldoxydes mit den Alkalien zu studiren, welche gegenwärtig in der Vergoldung auf nassem Wege eine so ausgedehnte Anwendung finden. Das Folgende enthält die Schlüsse aus den darauf bezüglichen Untersuchungen.

Das *Goldoxydul* AuO, dessen Formel ich bestätigt fand, zersetzt sich bekanntlich bei der Einwirkung der Alkalien sogleich in metallisches Gold und in Alkaliaurat. Es verhält sich demnach dieses Oxyd wie das Zinnoxydul, das unter dem Einfluss von überschüssigem Kali in Zinn und Zinnsäure zerfällt. Verbindungen des Goldoxyduls mit den Alkalien können deshalb nicht dargestellt werden.

Die Aurate sind hingegen leicht darzustellen, so dass ich ihre Zusammensetzung bestimmen und sie überhaupt genau studiren konnte.

Ich stelle Goldsäure auf die Weise dar, dass ich Goldchlorid mit überschüssigem Kali kochen lasse; wenn die Flüssigkeit zum Theil entfärbt worden ist, fälle ich die Goldsäure mit Schwefelsäure; um sie zu reinigen, löse ich dieselbe in concentrirter Salpetersäure, fälle diese Lösung mit Wasser und wasche die Goldsäure, bis die ablaufende Flüssigkeit keine Salpetersäure mehr enthält.

Die so erhaltene Goldsäure ist in den Sauerstoffsäuren unlöslich, ebenso in der Flusssäure, löslich dagegen in der Chlor- und Bromwasserstoffsäure.

Die Goldsäure verbindet sich unmittelbar mit Kali und Natron; die im leeren Raume abgedampften Lösungen geben krystallisirte Kali- und Natronaurate.

Das goldsaure Kali, das ich besonders studirt habe, krystallisirt in kleinen seidenglänzenden Büscheln; es ist sehr löslich in Wasser; die Lösung ist gelb gefärbt und reagirt alkalisch. Dieses Salz zersetzt sich noch unter der Rothglühhitze und giebt metallisches Gold, Kaliumsuperoxyd und Sauerstoff.

Durch die Analyse des goldsauren Kali's bestimmte ich das Atomgewicht der Goldsäure und die allgemeine Zusammensetzung der goldsauren Salze.

Aus meinen Analysen geht hervor, dass das goldsaure Kali folgende Formel hat:

$$KO, AuO_3, 6HO,$$

In den neutralen goldsauren Salzen ist das Verhältniss des Sauerstoffs der Säure zum Sauerstoff der Base wie 3 : 1.

Mit Hülfe des goldsauren Kalis kann man durch doppelte Zersetzung alle anderen unlöslichen goldsauren Salze darstellen; diese goldsauren Salze sind zuweilen in einem Ueberschusse des Fällungsmittels löslich, so ist z. B. der goldsaure Kalk in Chlorcalcium sehr leicht löslich.

Das goldsaure Kali kann eine Flüssigkeit zum Vergolden auf galvanischem Wege geben; nicht aber lässt es sich zum Vergolden durch Eintauchen *(au trempé)* anwenden. Es ist daher in dem von Elkington und Ruolz angegebenen Verfahren *wahrscheinlich*, dass die Goldverbindung, die sich bei der

Reaction des zweifach kohlensauren Alkalis auf das Goldchlorid bildet, nicht goldsaures Kali ist.

Die Reaction des goldsauren Kalis auf das schwefligsaure Kali ist von vielem Interesse.

Wenn man zu einer Lösung von goldsaurem Kali schwefligsaures Kali setzt, so fällt sogleich ein gelbes Salz zu Boden, das in langen seidenglänzenden Nadeln krystallisirt; ich habe dieses Salz mit dem Namen ***Kaliaurosulfit*** bezeichnet; seine Zusammensetzung kann durch folgende Formel ausgedrückt werden:

$$AuO_3, (SO_2)^3 + 5 (KO, SO_2) + 5 HO.$$

Nimmt man diese Formel an, so lässt sich dieses Salz als das Resultat einer Verbindung von schwefligsaurem Kali mit neutralem schwefligsaurem Goldoxyd betrachten. Alle Reactionen dieser eigenthümlichen Verbindung deuten aber darauf hin, dass das Gold, der Sauerstoff und der Schwefel sich darin in einer Gruppirung befinden, welche mit der vorstehenden Formel nicht übereinstimmt. Man kann auch in der That kaum annehmen, dass die Goldsäure, welche sich nicht mit den Sauerstoffsäuren verbindet und sich selbst stets als Säure verhält, sich mit der schwefligen Säure vereinigen könne, welche Säure die Goldsäure so leicht reducirt. In dieser neuen Verbindung sind ferner die Hauptreactionen der Goldsäure vollständig versteckt.

Es ist daher besser, die Zusammensetzung des Kaliaurosulfites durch folgende Formel auszudrücken:

$$KO, AuO_3 + 4 [KO, (SO_2)^2], 5HO.$$

Dieser Formel zufolge wäre dieser Körper durch die Verbindung von 1 Aequiv. goldsaurem Kali mit 4 Aequiv. zweifach schwefligsaurem Kali entstanden.

Zieht man übrigens die Darstellungsart, die Eigenschaften, und die Zusammensetzung des Kaliaurosulfits in Betracht, so findet man sich veranlasst, dieses Salz als eine Verbindung einer ternären aus Gold, Sauerstoff und Schwefel bestehende Säure anzusehen und sie folglich denjenigen Verbindungen an die Seite zu stellen, die ich durch Zusammenbringen von schwefligsauren und salpetrigsauren Salzen dargestellt und mit dem Namen ***Sulfosalpetrigsaure Salze*** (Sels sulfazotées) bezeichnet habe; in der neuen Verbindung würde der Stickstoff durch Gold ersetzt sein.

Das Kaliaurosulfit kann ebenso wie die erwähnten sulfosalpetrigsauren Salze nur in trockner Gestalt oder in alkalischen Lösungen aufbewahrt werden; sobald man diese Verbindung mit reinem Wasser zusammenbringt, entwickelt sich schweflige Säure und es scheidet sich metallisches Gold ab; die Säure zersetzt es zugleich.

Unter dem Einflusse der Wärme geben die Lösungen des Kaliaurosulfites einen fest an den Wänden des Gefässes anhaftenden sehr glänzenden Ueberzug von Gold. Das Goldaurosulfit wird an Interesse zunehmen, wenn ich zeigen werde, dass auch andere Metallsalze, ebenso wie das goldsaure Kali sich mit den schwefligsauren Salzen zu Körpern verbinden können, welche mit den sulfosalpetrigsauren Salzen eine gewisse Aehnlichkeit haben.

In der nächsten Mittheilung will ich auseinandersetzen, ob das Gold bei seiner Verbindung mit Sauerstoff eine Base von der Formel AuO_2 und eine Säure, die sauerstoffreicher als die Goldsäure ist, bilden kann.

XVI.
Ueber einen neuen allotropischen Zustand des Phosphors.

Von

A. Schrötter).*

(Aus dem 1sten Bande der Denkschriften der math. naturw. Classe der kaiserl. österreich. Akademie der Wissenschaften.)

Es ist eine seit langer Zeit bekannte Thatsache, dass der Phosphor, der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, eine rothe

*) Vergl. die Notiz LI, 155 dies. Journ., welche einen Nachtrag zur vorliegenden Abhandlung bildet. Bei der Wichtigkeit des Gegenstandes schien es nothwendig, die nunmehr erschienene ausführliche Abhandlung den Lesern dies. Journ. vorzulegen, wenn auch ein Theil ihres Inhalts bereits im Laufe der letzten 2 Jahre durch einzelne Notizen bekannt *geworden ist.* Erdmann.

Farbe annimmt. Man giebt an, dass diese Veränderung sowohl in luftleerem Raume als auch in allen gegen den Phosphor indifferenten Gasen erfolgt; in Stickgas soll der Phosphor jedoch, nach A. Vogel, nicht roth, sondern weiss werden. Ueber die Ursachen dieser interessanten Thatsache herrschen die verschiedensten Ansichten, und man ist darüber ebenso wenig im Reinen, als über die näheren Umstände, unter welchen die obige Umänderung vor sich geht. Berzelius schreibt das Rothwerden des Phosphors dem Uebergange desselben in eine andere Modification zu; eine Ansicht, welche ganz besonders durch die wichtigen Thatsachen an Wahrscheinlichkeit gewann, die Berzelius beim Verhalten des Phosphors gegen Schwefel und den dadurch gebildeten Phosphorsulfometallen entdeckte. Andere Gelehrte bezeichnen den rothgefärbten Phosphor geradezu als einen mit Phosphoroxyd gemengten, und L. Gmelin, der ebenfalls dieser Ansicht ist (s. dessen Handbuch I, 560), hält es für wahrscheinlich, dass der im Vacuum und in den sauerstofffreien Gasen durch die Einwirkung des Lichtes roth werdende Phosphor nicht ganz trocken sei, der Sauerstoff also von dem Wasser herrühren könne, welches derselbe, bei gleichzeitiger Einwirkung des Lichtes, zu zersetzen vermag. In der That muss man zugeben, dass, wenn man die Bildung des Phosphoroxydes als die Ursache des Rothwerdens annimmt, dies auch die einzige Quelle von Sauerstoff ist, welche bei dem heutigen Stande der Wissenschaft für wahrscheinlich gelten kann.

Dieses war der Zustand unserer Kenntnisse in Bezug auf die Frage, welches die wahre Ursache des Rothwerdens des Phosphors sei, als ich, und zwar schon im Juni des Jahres 1845, veranlasst wurde, dieses räthselhafte Verhalten desselben näher zu studiren.

Es schien mir vor allem nothwendig, auszumitteln, ob denn wirklich die Gegenwart von Sauerstoff, sei es des freien oder des z. B. an Wasserstoff gebundenen, zum Rothwerden des Phosphors nothwendig sei. Zu diesem Behufe brachte ich vollkommen reinen, farblosen, so gut wie möglich getrockneten Phosphor in eine Kugelröhre, und setzte diese mit einem Apparate in Verbindung, aus welchem sich Kohlensäure entwickelte. Vor dem Anlegen der Röhre, welche den Phosphor enthielt, liess ich so lange das Gas durch das zum Reinigen und Trocknen

desselben bestimmte Röhrensystem strömen, bis dieses vollkommen von aller atmosphärischen Luft befreit war. Die Röhre, welche den Phosphor enthielt, war mit einer Chlorcalciumröhre verbunden und dann erst mit Wasser abgesperrt. Ich leitete nun das Gas so lange bei gewöhnlicher Temperatur über den Phosphor, bis es von Aetzkali vollständig absorbirt wurde, und erhitzte denselben dann nach und nach bis weit über 100°, um so alle Feuchtigkeit zu entfernen. Nachdem dieser Zweck vollkommen erreicht war, wurde die Röhre, ohne sie von dem Apparate zu nehmen, zuerst an der Seite abgeschmolzen, welche mit dem Röhrensysteme, durch das die Luft einströmte, in Verbindung stand, und dann wurde sie auch am anderen Ende zugeschmolzen. Nachdem der Phosphor auf diese Weise weder mit freiem Sauerstoff, noch mit Wasser in Berührung war, überliess ich ihn der Einwirkung des Lichtes. Schon nach kurzer Zeit fing derselbe an, roth zu werden, und zwar um so rascher, je intensiveres Licht auf denselben einwirkte. Aber auch im zerstreuten Lichte, bei einer Temperatur von — 14° C und selbst wenn das Licht zuerst durch eine Wasserschicht gehen musste, war der Phosphor nach wenigen Tagen intensiv roth gefärbt. Es war hierbei ganz deutlich zu bemerken, dass der Phosphor nicht, wie man häufig meint, durch seine ganze Masse roth wird, sondern dass sich ein rother fester Körper in feinen Theilchen aus demselben abscheidet. Derselbe Versuch wurde, immer mit gleichem Erfolge, auch in Wasserstoffgas, das aufs sorgfältigste gereinigt und ganz geruchlos war, so wie mit Stickgas angestellt. Dieses letztere befand sich in einem Gasometer und wurde, ehe es noch mit dem Phosphor in Berührung kam, über glühendes, feinvertheiltes Kupfer geleitet. Beim Oeffnen der den rothgewordenen Phosphor enthaltenden Röhre war weder durch den Geruch noch sonst auf eine Weise das Vorhandensein eines fremden Gases zu bemerken, und dies war auch dann nicht der Fall, als der Phosphor in feuchtem Zustande angewendet wurde.

Aus den angegebenen Thatsachen muss, glaube ich, der Schluss gezogen werden, dass die Veränderung, die der Phosphor durch die Einwirkung des Lichts erleidet, von der Gegenwart des Sauerstoffs gänzlich unabhängig ist, dass dieselbe also auf keine Weise durch eine Oxydation bedingt sein könne. Ich

werde weiter unten zeigen, dass der sich hierbei absondernde rothe Körper wirklich nichts als reiner Phosphor ist, der sich jedoch in einem anderen allotropischen Zustande, und zwar in dem amorphen, befindet.

Es war nun zunächst zu untersuchen, ob die gedachte Veränderung des Phosphors nicht noch auf eine andere Art als durch die Einwirkung des Lichtes hervorgebracht werden könne. Sowohl durch mehrere Erscheinungen, die ich bei den obigen Versuchen zu beobachten die Gelegenheit hatte, als durch die Betrachtung, dass sich die Wärme in so vielen Fällen, wo es sich um chemische Wirkungen handelt, wie das Licht verhält, wurde ich veranlasst, zu versuchen, ob sie sich nicht auch hier mit gleichem Erfolge substituiren lasse. Zu diesem Zwecke liess ich an dem Halse einer Retorte von hartem Glase eine Kugel aufblasen, und brachte dann sowohl in die Retorte selbst als in die Kugel getrockneten Phosphor. Mit dem Halse der Retorte wurde eine Röhre luftdicht verbunden, deren verticaler, ungefähr 28 Zoll langer Schenkel in Quecksilber tauchte. Der Theil des Halses zwischen der Kugel und dem Korke enthielt Chlorkalcium, und in dem Tubulus der Retorte war ein Thermometer, dessen Cylinder ganz in den Phosphor tauchte, luftdicht eingekittet. Nachdem der Apparat auf diese Weise vorgerichtet war, erwärmte ich zuerst den in der kleinen Kugel befindlichen Phosphor soweit, dass er sich entzündete und auf diese Weise allen in dem Apparate enthaltenen Sauerstoff verzehrte. Um die allenfalls noch vorhandene geringe Menge von Wasser zum Chlorcalcium zu treiben, erhitzte ich nun den in der Retorte befindlichen Phosphor bis 100° und liess dann den Apparat erkalten. Das Quecksilber stieg in der Röhre in die Höhe und behielt seinen Standpunkt unverändert bei. Nun erst, wo man mit grosser Sicherheit annehmen konnte, dass der Phosphor der Retorte sich in einer Atmosphäre von hinreichend reinem Stickgas und ausser aller Berührung mit Sauerstoff befinde, wurde derselbe stärker erhitzt, aber die Temperatur hierbei nur sehr langsam gesteigert. Anfangs zeigte sich keine Veränderung, der Phosphor erschien ganz durchsichtig und sublimirte schon bei 150° C, floss aber in wasserhellen, das Licht stark zerstreuenden Tropfen wieder in den Bauch der Retorte zurück. Als jedoch die Temperatur auf 226° C gestiegen war

und längere Zeit in dieser Höhe erhalten wurde, traten andere Erscheinungen ein, die wohl längst und oft bemerkt, aber bisher von Niemanden richtig gedeutet wurden, und welche vielleicht auch ich unbeachtet gelassen hätte, wenn ich nicht durch die vorher angeführten Thatsachen darauf vorbereitet gewesen wäre. Der Phosphor nahm nämlich bald die schöne, fast carmoisinrothe Farbe an, welche er durch die Einwirkung des Lichtes erhält, wurde nach und nach dickflüssig, immer dunkler und zuletzt völlig undurchsichtig. Diese Veränderung des Phosphors fand jedoch nicht plötzlich sondern successive statt, und ich konnte auch hier sehr deutlich bemerken, dass sich zuerst am Boden feine rothe Theilchen abscheiden, deren Menge schnell zunimmt, und die sich dann durch die ganze Masse gleichförmig vertheilen. Wird der Phosphor längere Zeit, etwa durch 48—60 Stunden ununterbrochen bei einer Temperatur, die zwischen 240 und 250° C liegt, erhalten, so setzt sich am Boden des Gefässes eine feste, mehr oder minder dicke Schicht von amorphem Phosphor ab, während die obere Schicht noch ziemlich viel gewöhnlichen Phosphor, aber auch mit einer beträchtlichen Menge amorphen gemengt, enthält. Bringt man in den Kolben, nachdem er erkaltet ist, Wasser von 50—60° C, so schmilzt nur die obere Schicht weg, und man kann aus derselben auf die gewöhnliche Weise Stangen formen, die durch die ganze Masse gleichförmig korallenroth gefärbt und weit härter und spröder als der gewöhnliche Phosphor sind. Zerbricht man sie, was bei einiger Dicke derselben nur mit beträchtlicher Kraft geschehen kann, so zeigt sich im Momente der Trennung eine Lichterscheinung, und der Phosphor entzündet sich, wenn seine Temperatur auch einige Grade unter 0° war. Die Temperatur, bei welcher der Phosphor amorph wird, lässt sich nicht mit Genauigkeit bestimmen, denn innerhalb gewisser Grenzen bewirkt eine niedere Temperatur dasselbe in längerer Zeit, was bei einer höheren schon in kürzerer geschieht. Ich sah die Umwandlung bei 215° C eintreten, wenn der Phosphor lange genug dieser Temperatur ausgesetzt wurde; am raschesten geht sie indess, wie oben angegeben, zwischen 240 und 250° vor sich. Als ich den eben beschriebenen Versuch so anstellte, dass die Retorte zugleich vom Lichte getroffen wurde, zeigte es sich sehr deutlich, dass die Wirkung des Lichtes und die der Wärme sich

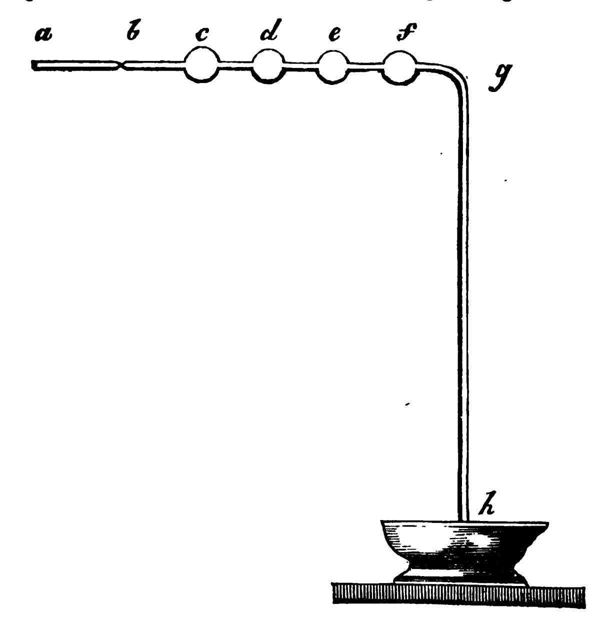
gegenseitig unterstützen, so dass man sagen kann: erwärmter Phosphor wird durch das Licht viel schneller geröthet als kalter, oder vom Lichte getroffener Phosphor bedarf einer geringeren Temperatur-Erhöhung, um auf die oben angegebene Art verändert zu werden, als im Dunkel befindlicher. Dies beweist zugleich, dass die Einwirkung der Wärme und die des Lichtes von gleicher Art sind. Ob es übrigens nicht eine Temperaturgrenze giebt, bei welcher das Licht allein die Veränderung nicht zu bewirken vermag, sowie factisch für die Wärme eine solche Grenze wirklich vorhanden ist, muss für jetzt dahingestellt bleiben.

Der Phosphor kann also durch die Einwirkung der Wärme allein ebenso modificirt werden, wie durch die des Lichtes, und die Annahme, dass der sich hierbei bildende rothe Körper wirklich nichts anderes als reiner Phosphor in einem anderen allotropischen Zustande sei, erscheint im höchsten Grade wahrscheinlich. In dem Folgenden werde ich, und zwar wie ich hoffe, durch unwiderlegliche Thatsachen die Richtigkeit dieses Satzes ausser Zweifel setzen. Es wird sich nämlich herausstellen, dass der rothe Körper, welcher sich dem der Einwirkung des Lichtes oder der Wärme ausgesetzten Phosphor beigemengt, *nichts als amorpher Phosphor ist,* der sich gegen den gewöhnlichen, das ist krystallisirten, wie die amorphe Kohle zum Demant oder Graphit verhält.

Um diesen Beweis zu führen, war es nothwendig, entweder den rothen Körper zu isoliren und durch quantitative Bestimmungen zu zeigen, dass derselbe geeignete, wägbare Verbindungen in derselben Menge liefert, wie gewöhnlicher Phosphor; oder die Bildung dieses Körpers unter Umständen zu bewerkstelligen, die jede Einmischung eines andern Körpers absolut unmöglich erscheinen lassen, und, wenn es angeht, unter Beobachtung derselben Vorsichten, auch rückwärts aus dem rothen Körper ohne alle Gewichtsveränderung, gewöhnlichen Phosphor darzustellen. Ich zog es vor, den letzteren Weg einzuschlagen, da die auf demselben erhaltenen Resultate sowohl von dem Werthe der Aequivalente als von den bei allen numerischen Bestimmungen unvermeidlichen Beobachtungsfehlern unabhängig sind, und daher ungleich schärfer beweisend sein müssen als die, welche quantitative Bestimmungen hätten geben können. Da es hierbei darauf ankommt, auch die geringsten störenden Einflüsse zu be-

seitigen, was nur durch eine zweckmässige Einrichtung der Apparate sowohl als der Methode des Versuchs selbst erreicht werden kann, so muss ich beide hier ausführlicher beschreiben als dieses sonst nöthig wäre.

Um jeden Einwurf zu beseitigen, musste die Art, wie der bereits beschriebene Versuch angestellt wurde, einige Abänderungen erleiden. Es wurde nämlich eine Röhre aus hartem Glase so vorgerichtet, wie die nebenstehende Figur zeigt. In die Ku-

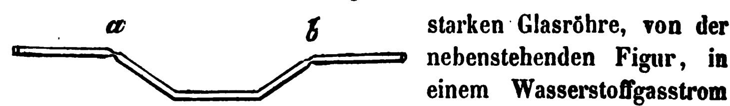


gel *c* brachte ich wohl getrockneten Phosphor und setzte dann bei *a* die Röhre mit einem Apparate in Verbindung, in welchem Kohlensäure entwickelt und aufs sorgfältigste getrocknet und gereinigt wurde. Bei *b* war dieselbe etwas eingezogen und ihr verticaler, über 28 Zoll langer Schenkel mit Quecksilber abgesperrt. Ich leitete nun so lange Kohlensäure durch den Apparat, bis das bei *h* austretende Gas vollständig von Aetzkali absorbirt wurde, also reine Kohlensäure war. Nach vollständiger Erreichung dieses Zweckes erwärmte ich den Phosphor etwas 100°, um alle Feuchtigkeit durch den fortdauernden Gas- zu entfernen, eine Vorsicht, die nothwendig ist, weil hier- wenigstens noch Spuren von Wasser bemerkt werden. Als

die Röhre auf diese Weise vollständig getrocknet war, wurde sie bei *b* mit dem Löthrohre so weit erhitzt, dass dieselbe abgezogen, zugleich zugeschmolzen und so von dem übrigen Apparate getrennt werden konnte, ohne dass sich im mindesten etwas an dem früheren Zustande derselben hatte ändern können. Nach dieser sorgfältigen Vorbereitung erhitzte ich den Phosphor bis zu der Temperatur, wo er roth zu werden anfängt, und erhielt ihn eine Zeit lang bei derselben. Hierbei fand nicht die geringste Gas-Entwickelung oder Absorption statt, und dies war ebenso wenig der Fall, als die Temperatur so weit gesteigert wurde, dass der Phosphor zu sieden und in die zweite Kugel überzudestilliren anfing. Er sammelte sich in derselben als eine fast wasserhelle, nur etwas gelbliche, das Licht stark zerstreuende Flüssigkeit, während der rothe Antheil in der ersten Kugel zurückblieb. Ich behandelte nun den Phosphor in der zweiten Kugel *d* auf gleiche Art, indem ich denselben zuerst roth werden liess und dann den ungeändert gebliebenen Theil in die Kugel *e* überdestillirte. Die gleiche Behandlung erfuhr derselbe auch noch in der Kugel *e*, so dass zuletzt die Kugeln *c*, *d* und *e* nur rothen Phosphor enthielten, während der ungeändert gebliebene sich in der letzten Kugel befand. Nun ging ich wieder zur ersten Kugel *c* zurück und erhitzte dieselbe abermals; als die Temperatur hinreichend gesteigert war, fing plötzlich auch der rothe Phosphor an zu verschwinden und setzte sich, ohne eine Spur zurück zu lassen, in dem kälteren Theile der Röhre in ebenso reinen Tropfen wie der gewöhnliche Phosphor an. Auf gleiche Weise verfuhr ich auch mit den anderen Kugeln, so dass zuletzt aller Phosphor wieder in seinem gewöhnlichen Zustande in der letzten Kugel enthalten war. Hierbei hatte sich der Stand des Quecksilbers nicht weiter verändert, als insofern dies durch abwechselnde Erhöhung und Erniedrigung der Temperatur bedingt wurde. Es war also auf diese Weise der Phosphor in einer vollkommen indifferenten Atmosphäre aus der gewöhnlichen in die rothe und aus dieser wieder in die gewöhnliche Modification wiederholt übergeführt worden, und es ist einleuchtend, dass dieser Versuch, bei einer grösseren Anzahl von Kugeln, noch beliebig oft hätte wiederholt werden können; so dass endlich der ganze Phosphor in die rothe Modification umgewandelt worden wäre.

Auf dieselbe Art und mit ganz gleichem Erfolge wurde die Umwandlung des Phosphors auch in Wasserstoffgas und Stickgas bewerkstelliget, welche beide mit der scrupulosesten Sorgfalt gereinigt und getrocknet waren. Der Versuch mit Stickgas wird übrigens am einfachsten angestellt, wenn man sich statt, wie oben beschrieben wurde, einer Retorte, nur einer einzigen Röhre bedient, welche an ihrem horizontalen, etwa 16 Zoll langen Schenkel mit 4 bis 6 Kugeln versehen ist. In die erste, am Ende der Röhre befindliche Kugel kommt der umzuwandelnde möglichst gut getrocknete Phosphor, und dann erst wird die Röhre hinter der letzten Kugel im rechten Winkel gebogen. Man erhitzt nun, während der etwa 28 Zoll lange Schenkel in Quecksilber taucht, die Kugel mit dem Phosphor, dieser entzündet sich und verzehrt so allen in der Röhre befindlichen Sauerstoff. Erhitzt man nun stärker, so destillirt der Phosphor in die zweite Kugel über, wo man dann weiter auf die oben angegebene Art verfährt.

Zuletzt gelang es mir sogar, die Umwandlung in einer an beiden Enden zugeschmolzenen mit Wasserstoffgas gefüllten Glasröhre zu bewirken. Der Phosphor wurde zuerst in einer etwas



starken Glasröhre, von der nebenstehenden Figur, in einem Wasserstoffgasstrom getrocknet, und diese dann von dem Apparate und zuletzt von der mit Quecksilber abgesperrten Röhre abgeschmolzen. Der Phosphor war nun in einer etwa 12 Zoll langen, an beiden Enden zugeschmolzenen Glasröhre eingeschlossen und daselbst von einer verdünnten Wasserstoffgas-Atmosphäre umgeben. Gehörig erwärmt, wurde derselbe in die rothe Modification übergeführt; stärker erhitzt gerieth er ins Sieden und sammelte sich im anderen Ende der Röhre, welche bei dem Versuche so gehalten werden muss, dass die beiden schiefen Schenkel nach abwärts geneigt sind, wieder als gewöhnlicher Phosphor in durchsichtigen Tropfen an.

Auf diese Weise wird die Ueberführung des Phosphors aus einer Modification in die andere ein Collegien-Versuch, und es ist mir kein Fall bekannt, wo das Vorhandensein verschiedener allotropischer Zustände auffallender und bestimmter den Augen *der Schüler* vorgeführt werden könnte, als eben dieser. Hierzu

am geeignetsten ist indess der oben beschriebene Versuch mit der Kugelröhre, wo der Phosphor sich in einer Stickstoff-Atmosphäre befindet, da er ganz ohne Gefahr ist.

Ich kann hier eine Thatsache nicht unerwähnt lassen, welche ich bei Anstellung der obigen Versuche mehrmals zu beobachten Gelegenheit hatte. Der aus einer Kugel in die andere öfter überdestillirte Phosphor, welcher fast ganz wasserhell erscheint und das Licht beträchtlich stark zerstreut, bleibt nämlich ungewöhnlich lange flüssig, und zwar auch wenn derselbe durch Klopfen an die Röhre stark erschüttert wird. Ich hatte einen solchen, der durch 36 Tage, bei einer Temperatur, welche während dieser Zeit mehrmals bis auf — 5°C sank, noch vollkommen flüssig war, und erst erstarrte, als er durch die Einwirkung des zerstreuten Lichtes, welches ihn entfernt vom Fenster traf, anfing roth zu werden. Der Phosphor besitzt also die Fähigkeit, bei geeigneten Umständen weit unter seinem Erstarrungspunkte flüssig zu bleiben, in einem höheren Grade als irgend ein anderer Körper, und es verdient sehr untersucht zu werden, welche physikalischen Eigenschaften derselbe in diesem Zustande hat und welche Erscheinungen den Uebergang desselben in den gewöhnlichen, das ist den krystallinischen Zustand, begleiten.

Als der Versuch mit der an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre angestellt wurde, in welcher der Phosphor beim Erhitzen dem Drucke seiner eigenen und der Wasserstoffgas-Atmosphäre ausgesetzt war, schien es mir, dass die Umwandlung desselben langsamer erfolge, als bei den oben beschriebenen Versuchen in der Kugelröhre. Um zu sehen, ob eine Veränderung des Druckes wirklich von Einfluss auf die Erscheinung sei, brachte ich den Phosphor in eine T förmige Röhre, in deren horizontalen Theil mehrere Kugeln angebracht waren, und der einerseits mit dem Gasentwickelungs-Apparate, andererseits mit einer Hand-Luftpumpe in Verbindung stand, während der verticale, über 30 Zoll lange Schenkel in Quecksilber tauchte. Die erste Kugel enthielt den Phosphor, der vor dem Auspumpen des Apparates auf die oben angegebene Art durch den hineingeleiteten Strom eines indifferenten Gases zuerst getrocknet, und dann die Röhre sowohl von dem Gasentwickelungs-Apparate als von der Luftpumpe abgeschmolzen wurde. In dem verticalen Schenkel war das Quecksilber bis auf 27 Zoll gestiegen, der Phosphor befand sich also unter einem Drucke,

der nur ungefähr $\frac{1}{28}$ des gewöhnlichen betrug. Er wurde nun erhitzt, um in die rothe Modification übergeführt zu werden, allein dies war unter den gegebenen Umständen nicht zu erreichen. Der Phosphor blieb, auch wenn er mehr als zehnmal so lange erhitzt wurde, als unter gewöhnlichem Drucke hinreichend gewesen wäre um roth zu werden, immer vollkommen klar. Die Ursache dieses auf den ersten Blick auffallenden Verhaltens konnte, wie es mir schien, nur in dem Umstande liegen, dass bei einem so stark verminderten Drucke der Phosphor schon früher überdestillirt, als er die zur Umwandlung in die andere Modification nothwendige Temperatur erreicht hat. Um mich von der Richtigkeit dieser Ansicht zu überzeugen, stellte ich die beiden folgenden Versuche an.

Eine mit drei Kugeln versehene Röhre wurde mit einer rechtwinklich gebogenen Röhre verbunden, deren horizontaler, etwa 12 Zoll langer Schenkel Chlorcalcium enthielt; der verticale, ungefähr 30 Zoll lange und etwa 5 Linien weite, tauchte in Quecksilber. Nachdem in die dem Ende der Röhre zunächst liegende Kugel etwas Phosphor gebracht war, verdrängte ich aus derselben die atmosphärische Luft, unter Beobachtung der oben angegebenen Vorsichten, durch Kohlensäure, und schmelzte dann die Röhre von dem Gasentwickelungs-Apparate ab. Nun liess ich etwas concentrirte Kalilauge in dieselbe treten, diese absorbirte sogleich die Kohlensäure, und das Quecksilber stieg bis zu einer Höhe von 740mm empor, während der Barometerstand 753mm betrug, so dass der Phosphor beiläufig einem Drucke von nur $\frac{1}{58}$ des vorherigen ausgesetzt war. Derselbe konnte nun, ganz in Uebereinstimmung mit dem vorigen Versuche, auf keine Weise durch Erwärmen in die rothe Modification übergeführt werden. Als ich etwas verdünnte Schwefelsäure zu dem Kali treten liess, entwickelte sich die vorher absorbirte Kohlensäure wieder, das Quecksilber sank bis nahe zum ursprünglichen Niveau zurück, und nun war es leicht den Phosphor in die rothe Modification überzuführen. Da die Einrichtung des Apparates jede fremdartige Einwirkung vollkommen ausschloss und sich nichts als der Druck auf den Phosphor geändert hatte, dieser aber nur auf den Siedepunkt desselben einen Einfluss ausüben konnte, so war es nur noch nothwendig, diesen Einfluss durch einen directen Versuch zu erweisen, um über die Richtigkeit der obigen Er-

klärung keinen Zweifel zu lassen. Ich brachte zu diesem Behufe Phosphor in eine tubulirte Retorte, in deren Hals eine T förmige Röhre angebracht war, deren verticaler, über 30 Zoll langer Schenkel in Quecksilber tauchte. Der horizontale Theil war mit der Luftpumpe und diese wieder mit einer Röhre in Verbindung, die zuerst zweifach kohlensaures Natron, dann eine Schichte Chlorcalcium enthielt. Das in dem Tubulus der Retorte eingepasste Thermometer reichte bis in den Phosphor. Es war so die Möglichkeit gegeben, den Apparat zuerst mit trockener Kohlensäure zu füllen, dann alle Feuchtigkeit zu entfernen, und endlich die Temperatur sowohl als den Druck, bei welchem das Sieden eintrat, beobachten zu können. Der Apparat wurde nun ausgepumpt, das Barometer stieg bis 746^{mm}, während der äussere Barometerstand 754^{mm} betrug. Es ergaben sich folgende Resultate:

Druck in Millimetern.	Entsprechender Siedepunkt.
120	165°
173	170°
204	180°
266	200°
339	209°
359	218°
393	226°
514	230°.

Es lag für jetzt nicht in meiner Absicht, diesen numerischen Resultaten jenen Grad von Genauigkeit zu geben, welchen sie haben müssten, um daraus den Zusammenhang zwischen der Expansivkraft und der Temperatur der Phosphordämpfe abzuleiten, sondern nur zu zeigen, dass bei einem Drucke, welcher geringer als 393^{mm} ist, der Uebergang des Phosphors in den amorphen Zustand durch Erwärmung nicht stattfinden kann, weil dann die Temperatur, bei welcher er siedet, unter 226° liegt, diese aber mindestens nothwendig ist, wenn die gedachte Umwandelung vor sich gehen soll. Es wäre allerdings von Interesse zu sehen, wie der Phosphor sich beim Erwärmen unter einem bedeutend stärkeren Drucke verhält; da derlei Versuche aber nicht ohne Gefahr sind und mir hierzu die Gelegenheit mangelt, so unterliess ich dieselben.

Aus den angeführten Thatsachen geht nun mit aller Sicherheit hervor, dass *die Umänderung* des Phosphors, welche er so-

wohl durch das Licht als durch die Wärme erleidet, nicht dadurch bedingt sein kann, dass sich derselbe mit Sauerstoff oder irgend einem anderen Körper verbindet, sondern dass sie unter jene merkwürdigen Molecularveränderungen gehört, welche auch die verschiedenen isomerischen Zustände der zusammengesetzten Körper bedingen und die wir, wenn sie an Grundstoffen vorkommen, nach Berzelius, allotropische nennen. Es ist merkwürdig, dass der Kohlenstoff ein ganz ähnliches Verhalten zeigt. Wird nämlich der Demant eine Zeit lang stark erhitzt, so wird er ganz schwarz und undurchsichtig, was nur von einem Uebergange in den amorphen Zustand herrühren kann. Diese Thatsache ist öfter beobachtet worden und zeigt sich besonders auffallend an einem geschliffenen Demanten, welchen das kaiserliche Mineralien-Cabinet besitzt und der diese Modification ebenfalls durch starkes Erhitzen erlitten hat. Es ist kaum zu bezweifeln, dass auch bei anderen Grundstoffen ein ähnliches Verhalten stattfindet, ein Gegenstand, auf welchen ich bei einer anderen Gelegenheit zurückkommen werde.

Um den amorphen Phosphor zu isoliren, versuchte ich zuerst den ungeändert gebliebenen Antheil durch Destillation von dem geänderten zu trennen. Diess lässt sich zwar allerdings bewerkstelligen, allein der amorphe Phosphor bleibt dann in Krusten an dem Glase hängen, die schwer davon zu trennen sind; auch verliert man einen Theil desselben wieder, wenn man die Temperatur so hoch steigert, als zum Abdestilliren des gewöhnlichen nothwendig ist, weil die Temperatur, bei welcher der Phosphor überdestillirt, nahe bei der liegt, bei welcher derselbe aus dem amorphen in den gewöhnlichen Zustand übergeht. Weit zweckmässiger ist es daher Kohlensulfid hierzu anzuwenden, welches merkwürdiger Weise den amorphen Phosphor gar nicht löst, während es doch ein so vortreffliches Lösungsmittel für den gewöhnlichen ist*). Uebergiesst man daher den unter

*) Dieses Verhalten des Kohlensulfides hatte ich zuerst, nämlich schon im Sommer des Jahres 1845, an einem durch das Licht gerötheten Phosphor, der sich im Laboratorium fand, beobachtet, und da ich darin ein so leichtes Mittel sah, den rothen Körper von dem übrigen Phosphor zu trennen, so wurde es gewissermassen der Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit.

Wasser befindlichen rothgewordenen Phosphor mit Kohlensulfid, so bleibt der amorphe Antheil desselben, wenn die Umwandelung bei möglichst niedriger Temperatur vor sich ging und die Einwirkung der Wärme überhaupt nicht zu lange gedauert hatte, in Form eines zarten, rothen Pulvers ungelöst. Im entgegengesetzten Falle erhält man sehr harte, spröde Stücke, welche zuerst unter Wasser zu einem feinen Pulver gerieben und dann mit Kohlensulfid behandelt werden müssen. Man trennt den amorphen Phosphor durch Filtration von der übrigen Flüssigkeit, muss aber dabei die Vorsicht beobachten, das Filter stets voll Flüssigkeit zu erhalten, weil, wenn ein Theil desselben auch nur kurze Zeit mit Luft in Berührung ist, das Kohlensulfid verdunstet und der darin gelöste, in fein vertheiltem Zustande zurückbleibende, gewöhnliche Phosphor sich entzündet. Man beugt diesem Uebelstande vor, wenn man das Auswaschen mit Kohlensulfid ununterbrochen so lange fortsetzt, bis das Filtrat, auf dem Platinblech verdunstet, keinen Phosphor zurücklässt. Um den amorphen Phosphor vollkommen zu reinigen, kocht man ihn mit Kalilauge von 1,30 und wäscht ihn zuerst mit reinem Wasser, dann mit solchem, dem etwas Salpetersäure zugesetzt ist, und endlich wieder mit reinem vollständig aus. Das Kochen mit Kalilauge kann auch wegbleiben, wenn man hinreichend lang mit Kohlensulfid ausgewaschen und dieses dann durch starkes Erwärmen des amorphen Phosphors in einer indifferenten Gasart, am besten in Kohlensäure, entfernt hat. Die so erhaltene Modification des Phosphors erscheint, wie schon oben bemerkt wurde, nach dem Trocknen als ein vollkommen glanzloses, amorphes Pulver, dessen Farbe vom Scharlachrothen bis ins Dunkelcarmoisinrothe wechselt, und wie später gezeigt werden wird, sogar ins Dunkelbraune und Bräunlichschwarze übergehen kann. Dieselbe nimmt, wenn das Pulver von einer Flüssigkeit bedeckt ist, an Feuer bedeutend zu, wird es aber auf weisses Papier gerieben, so zeigt es eine ins Braunrothe gehende matte Farbe. Beim jedesmaligen Erwärmen erscheint die Farbe dunkelviolett. Die Dichte des amorphen Phosphors habe ich mit dem Piknometer bestimmt und bei 10° C gleich 1,964 gefunden. Da es indess kaum möglich ist, die Dichte eines so feinen, vom Wasser nur schwer benetzbaren Körpers auf diese Weise genau zu erhalten, so habe ich noch gesucht, auf eine andere Art ei-

nen Anhaltspunkt zur Beurtheilung der Richtigkeit dieser Zahl zu finden. Diese lag in dem Umstande, dass der amorphe Phosphor in geschmolzenem untersinkt, also dichter ist als dieser. Bringt man nämlich den durch Erhitzen roth gewordenen Phosphor, der, wie wir gesehen haben, ein Gemenge von amorphem und gewöhnlichem Phosphor ist, in eine Proberöhre, und stellt diese in ein anderes grösseres Gefäss mit warmem Wasser, so setzt sich nach und nach der grösste Theil des amorphen Phosphors zu Boden, während die oberen Schichten, obwohl sie noch roth erscheinen, doch nach und nach durchsichtig werden, und nur wenig amorphen Phosphor mehr enthalten. Ich bestimmte nun die Dichte des eben schmelzenden Phosphors ebenfalls mit dem Piknometer, und fand sie bei 45° C *) annähernd 1,88, also in jedem Falle kleiner als die direct bestimmte Dichte des amorphen. Bei diesen Bestimmungen wurde das Gewicht des Phosphors in festem Zustande bei halbgefülltem Piknometer und dann das Gewicht des festen und geschmolzenen Phosphors bei ganz gefülltem Piknometer bestimmt; es waren also auch die Daten für die Dichtenbestimmungen des festen Phosphors gegeben. Ich fand dieselbe bei 10° C zwischen 1,840 und 1,826 liegend, was zwar mit der Angabe von Böckmann nahe zusammenfällt, aber um ein Beträchtliches von der Dichte, welche Böttger gefunden hat; nämlich 2,089 bei 17° C abweicht.

Der amorphe Phosphor bleibt an der Luft vollkommen ungeändert, ist in Kohlensulfid, Alkohol, Aether, Naphta, Phosphorchlorür unlöslich; Terpenthinöl und überhaupt alle Körper, welche erst bei höherer Temperatur sieden, nehmen während desselben etwas davon auf. Ich habe aber bisher keine Substanz gefunden, welche denselben beim Erwärmen löst, und aus der er sich beim Erkalten wieder unverändert nämlich in amorphem Zustande, abscheidet.

---

*) Der Schmelzpunkt des Phosphors liegt nach den Bestimmungen, die ich schon vor längerer Zeit gemacht habe, genau bei 44,3° C. Erst viel später wurden die schönen Versuche von E. Desains (*Compt. rend. XXIII, 149* oder auch Pag. 91 No. 70,315) bekannt, nach welchen der Schmelzpunkt bei 44,2° C liegt. J. Davy giebt denselben zu 44,5° an. Man kann also wohl die Angabe von Heinrich, nämlich *46,25°, als zu hoch* annehmen.

Erhitzt man den amorphen Phosphor in einer im Oelbade befindlichen Kugelröhre, während vorher so lange trockene Kohlensäure durch dieselbe geleitet wurde, bis alle atmosphärische Luft daraus verdrängt war, so beginnt die Umwandelung desselben in den gewöhnlichen Phosphor erst bei 260° C; leitet man, während derselbe successiv erhitzt wird, atmosphärische Luft durch den Apparat, so erfolgt die Entzündung auch erst nahe bei der Temperatur, bei welcher derselbe in den gewöhnlichen Phosphor übergeht. Merkwürdig ist es, dass bei Anwendung von Sauerstoffgas die Entzündung auch erst bei 260° eintritt und die Temperatur bis 300° gesteigert werden muss, wenn die Verbrennung vollständig sein soll, indem ein Theil desselben durch die sich bildende Phosphorsäure vor der Einwirkung des Sauerstoffes geschützt wird.

Im Finstern leuchtet der amorphe Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur gar nicht, erhitzt man denselben aber bis nahe zu der Temperatur, wo er sich entzündet, so beginnt er schwach zu leuchten. Lässt man ihn jedoch, wenn er zu leuchten begonnen hat, erkalten, so hört er jedesmal wieder zu leuchten auf.

Mit dem Schwefel verbindet sich der amorphe Phosphor bei der Temperatur, bei welcher der Schwefel schmilzt und noch gelb und dünnflüssig ist, also bei 112°, nicht, sondern bleibt in der Flüssigkeit gleichmässig vertheilt. Erhitzt man hingegen den Schwefel bis zum Zähewerden, also ungefähr bis 230°, so löst sich der Phosphor darin ohne irgend eine auffallende Erscheinung, und nach dem Erkalten ist der Schwefel, bei einer geringen Menge von Phosphor, wieder gelb wie zuvor.

Chlorgas wirkt auf den amorphen Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur und giebt damit zwar unter Erhitzung, aber, was sehr merkwürdig ist, *ohne alle Lichterscheinung* zuerst Phosphorchlorür, dann Phosphorchlorid; hierbei bleibt, wenn aller Sauerstoff und alle Feuchtigkeit abgehalten worden, weder eine Spur irgend eines Körpers zurück, noch wird das Glas im mindesten angegriffen. Nur wenn man den Phosphor erhitzt, tritt bei der Einwirkung des Chlors die Lichterscheinung ein, die Temperatur ist aber dann so hoch, dass der Uebergang in den gewöhnlichen Phosphor stattfindet. Hört man zu erhitzen auf, so verlischt der Phosphor wieder: man sieht also, dass

nur dann Feuererscheinung eintritt, wenn sich gewöhnlicher Phosphor mit Chlor in Berührung findet. Ein ähnliches, so abweichendes Verhalten in den verschiedenen Modificationen wurde, so viel mir bekannt ist, noch bei keinem Grundstoffe und selbst nur bei wenigen zusammengesetzten Körpern beobachtet. Es verdient daher alle Aufmerksamkeit, zumal da hiermit wohl die beim Erhitzen gewisser Oxyde eintretende Feuererscheinung, so wie die von H. Rose beim Uebergang mehrerer amorpher Körper in den krystallisirten Zustand, wie bei der arsenigen Säure, eintretende Lichterscheinung im Zusammenhange stehen mögen.

In Chlorwasser löst sich der amorphe Phosphor unter Bildung von Phosphorsäure und Hydrochlor schneller als der gewöhnliche, und diess gewiss nur, weil er als pulveriger Körper dem Chlor mehr Berührungspunkte darbietet.

Chlorsaures Kali verpufft in einer auch sehr glatten Reibschale, mit demselben mässig zusammengerieben, mit grosser Heftigkeit und beträchtlicher Lichterscheinung. Werden beide Körper zusammen erwärmt, so erfolgt die Verpuffung weit weniger heftig und erst bei der Temperatur, bei welcher das Salz zu schmelzen beginnt.

Lässt man, wie bei dem bekannten Versuche mit gewöhnlichem Phosphor, concentrirte Schwefelsäure auf unter Wasser befindliches chlorsaures Kali wirken, das mit amorphem Phosphor bedeckt ist, so erfolgt eine heftige Reaction, der Phosphor wird gelöst, aber auch hier ohne alle Feuererscheinung.

Brom und amorpher Phosphor verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn man sie in einer Proberöhre zusammenbringt, unter lebhafter Feuererscheinung. Hierbei entsteht, wie es scheint, je nach der Menge des Broms, ein Bromür oder ein Bromid, welche ich bei einer anderen Gelegenheit näher beschreiben werde.

Jod wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf den amorphen Phosphor. Lässt man aber beide Körper in einer Kugelröhre, die mit einem indifferenten Gase gefüllt ist, auf einander wirken, während man sie zugleich erwärmt, so verbinden sie sich unter Schmelzen der Masse, und zwar ohne alle Lichterscheinung, zu zwei Verbindungen, einem pomeranzengelben Jodid und einem minder flüchtigen, scharlachrothen, krystallisirten Jodür, die ich ebenfalls für sich beschreiben werde.

Diese Verbindungen scheinen nur mit amorphem Phosphor auf directem Wege gebildet werden zu können. Ich habe indess noch nicht untersucht, ob nicht das Jodür, welches Cauvy durch Auflösen von Phosphor und Jod in Phosphorchlorür dargestellt hat, mit den von mir erhaltenen rothen Krystallen zusammenfällt. Kalium und Natrium verhalten sich gegen den amorphen Phosphor wie gegen den gewöhnlichen, nur ist, um die Vereinigung mit demselben zu bewirken, eine höhere Temperatur nothwendig.

Kalilauge löst den amorphen Phosphor beim Kochen, unter Entwickelung von nicht selbst entzündlichem Phosphor-Wasserstoffgase um so leichter, je concentrirter sie ist. Dabei erleidet insbesondere der fein vertheilte, amorphe Phosphor eine sehr auffallende Aenderung in seiner Farbe. Er wird nämlich so dunkel chocoladebraun, dass er fast ganz schwarz zu sein scheint. Diese Veränderung tritt bei sehr concentrirter Lauge schon bei gewöhnlicher Temperatur, aber erst nach etwa 24 Stunden ein, bei verdünnter Lauge ist hierzu längeres Kochen nothwendig; auch erleidet der amorphe Phosphor die Veränderung um so schwerer, je weniger fein vertheilt er ist. Mischt man den so erhaltenen, fast schwarzen amorphen Phosphor, der sich übrigens, so weit ich bis jetzt sehen konnte, nicht wesentlich von dem rothen unterscheidet, zu gewöhnlichem geschmolzenen Phosphor, so kann man fast schwarze Stangen von Phosphor erhalten, die denen, welche Thénard durch schnelles Abkühlen des lange erhitzten Phosphors bekam, und die ich bei Dumas zu sehen Gelegenheit hatte, ähnlich sind. Ich muss indess gestehen, dass es mir auf keine Weise gelungen ist, lange und stark erhitzten Phosphor durch rasches Abkühlen von schwarzer Farbe zu erhalten, und zwar selbst dann nicht, als ich ihn in Kohlensäurebrei brachte. Ich halte es für sehr wahrscheinlich, dass sich bei den Versuchen von Thénard amorpher Phosphor bildete, der unter Umständen, die bisher nicht näher ausgemittelt sind, seine dunkelste Farben-Nuance angenommen, und sich dem gewöhnlichen Phosphor beigemengt hatte, wodurch die ganze Masse desselben schwarz erschien. Die Chemiker, welche im Besitze von Thénard'schem schwarzen Phosphor sind, können jetzt die Frage durch Behandeln desselben mit Kohlensulfid leicht lösen.

Schwefelsäure wirkt auch im concentrirten Zustande auf den amorphen Phosphor nicht; wird aber die concentrirte Säure bis nahe zum Siedepunkte erhitzt, so löst sie denselben, unter Entwickelung von schwefliger Säure, vollständig.

Salpetersäure oxydirt denselben, unter Aufschäumen und lebhafter Entwickelung rother Dämpfe, leichter als gewöhnlichen Phosphor; hauptsächlich wohl nur, weil der amorphe Phosphor derselben ungleich mehr Berührungspunkte darbietet, als der geschmolzene.

Mit Salpeter erfolgt beim Zusammenreiben keine Reaction, beim Erwärmen hingegen brennt das Gemenge ohne Geräusch ab.

Chromsäure wirkt in gelöstem Zustande nicht auf den amorphen Phosphor, wenn sie auch noch so concentrirt, anhaltend damit gekocht wird. Reibt man aber Chromsäure mit dem amorphen Phosphor zusammen, so erfolgt die Oxydation desselben unter lebhafter Feuer-Erscheinung, jedoch ohne heftige Verpuffung. Wird hingegen das Gemenge beider Körper bis nahe zu der Temperatur erwärmt, wo der rothe Phosphor in den gewöhnlichen übergeht, so erfolgt die Reaction mit noch grösserer Heftigkeit.

Zweifach chromsaures Kali in trockenem Zustande mit dem amorphen Phosphor zusammengerieben brennt ohne Geräusch ab, beim Erwärmen geschieht dasselbe. Mit der Lösung des Salzes gekocht, findet keine Veränderung des amorphen Phosphors statt, auch dann nicht, wenn Schwefelsäure zugesetzt wurde. Kocht man aber den mit amorphem Phosphor gemengten gewöhnlichen Phosphor anhaltend mit einer Lösung von zweifach chromsaurem Kali, der etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, so wird der im gewöhnlichen Zustande gebliebene Phosphor wieder wasserhell, während die darüberstehende saure Flüssigkeit grünlich und durch einen scharlachrothen Körper getrübt erscheint. Dieser Körper ist nichts als höchst fein vertheilter amorpher Phosphor, der sich nur durch die Farbe und jene Eigenschaften, welche durch die feine Vertheilung bedingt werden, von dem durch Kohlensulfid abgesonderten unterscheidet. Bringt man die Flüssigkeit aufs Filter, so geht anfangs alles durch; erst nach wiederholtem Aufgiessen derselben gelingt es, den rothen Körper, der sich dann leicht auswaschen

lässt, zu erhalten. Die Ursache der Einwirkung der sauren Flüssigkeit auf das Gemenge der beiden Phosphor-Arten liegt wohl grossentheils in den verschiedenen Adhäsions-Verhältnissen beider Körper gegen die Flüssigkeit, indem der amorphe Phosphor leichter von derselben benetzt wird, als diess bei dem gewöhnlichen der Fall ist. Die hierbei stattfindende Desoxydation der Chromsäure, welche sich jedoch nur auf einen kleinen Theil derselben erstreckt, geschieht aber, wie es scheint, unter diesen Umständen auf Kosten des amorphen Phosphors.

Mangansuperoxyd entzündet sich beim Reiben mit dem amorphen Phosphor nicht; beim Erwärmen verbrennt das Gemenge rasch und mit lebhaftem Lichte, aber ohne Geräusch.

Bleioxyd, aus dem Hydrate durch schwaches Erhitzen erhalten, verbrennt sowohl beim Zusammenreiben als beim Erhitzen nur mit geringem Geräusche. Bei Anwendung von Glätte ist in beiden Fällen die Verbrennung langsamer. Mit Mennige erfolgt sie hingegen sowohl beim Reiben als beim Erwärmen leicht und ohne alles Geräusch.

Mit Bleisuperoxyd zusammengerieben findet Feuer-Erscheinung mit schwacher Verpuffung statt, beim Erwärmen des Gemenges hingegen ist die Explosion sehr heftig.

Silberoxyd brennt beim Zusammenreiben ohne Geräusch rasch ab, beim Erwärmen ebenso.

Kupferoxyd wirkt beim Reiben nicht auf den amorphen Phosphor, beim Erhitzen brennt er rasch aber ohne Knall ab.

Mit Quecksilberoxyd erfolgt die Verbrennung ohne Geräusch, und zwar nur an den unmittelbar getroffenen Stellen; beim Erwärmen tritt plötzliche Verbrennung, aber ebenfalls ohne Geräusch ein.

Mit Zucker oder anderen ähnlichen organischen Substanzen lässt sich der amorphe Phosphor, ohne eine merkliche Veränderung zu erleiden, in allen Verhältnissen, und ohne dass es nöthig wäre dabei irgend eine Vorsicht zu beobachten, zusammenreiben, ein Umstand, der vielleicht in medicinischer Hinsicht Aufmerksamkeit verdient.

Der amorphe Phosphor fällt weder das Kupfer noch andere Metalle aus ihren Lösungen metallisch, sondern verhält sich gegen dieselben ganz indifferent.

Das hier angeführte Verhalten des amorphen Phosphors reicht hin, denselben vollkommen zu charakterisiren, obwohl es weit entfernt ist, alle seine Beziehungen genügend darzustellen. Es geht daraus hervor, dass derselbe

1. im Ganzen weit indifferenter als der gewöhnliche Phosphor auftritt;
2. dass er als solcher unlöslich ist, und
3. dass ihm als solchen, die Fähigkeit, sich mit anderen Körpern unter Lichtentwickelung zu verbinden, in einem weit geringeren Grade zukömmt als dem gewöhnlichen Phosphor;
4. endlich, dass er sehr vielen Sauerstoffverbindungen sowohl beim Erwärmen als auch schon beim Zusammenreiben oder durch einen Stoss unter Feuer-Erscheinung den Sauerstoff entzieht.

Von praktischem Interesse dürfte das eben angegebene Verhalten des amorphen Phosphors gegen einige Oxyde, vorzüglich gegen die Mennige sein, indem er dadurch mit grösstem Vortheile zum Verfertigen sowohl von Streichzündhölzchen als von Zündern für Gewehre und Geschütze etc. gebraucht werden kann. Hierbei wären alle bisherigen Mängel der Zünd-Präparate dieser Art, wie Anziehen von Feuchtigkeit, schädlicher Einfluss auf die Gesundheit der Arbeiter, Gefahr beim Transporte etc. wegen der Indifferenz des amorphen Phosphors vollständig beseitigt. Das einzige Hinderniss, welches dieser wichtigen Anwendung noch entgegensteht, ist der Mangel einer leicht im Grossen ausführbaren Methode, den amorphen Phosphor zu bereiten. Liesse sich der Apparat so einrichten, dass man den Phosphor, während er erwärmt wird, beständig umrühren könnte, um zu verhindern, dass er in feste Krusten zusammenbackt, so wäre dieses Hinderniss eigentlich schon beseitigt, denn alles andere hat keine Schwierigkeit, zumal da ich bei einem Versuche mit ungefähr 18 Loth Phosphor, nach fünfzigstündigem Erhitzen 12 Loth amorphen Phosphor erhielt, welche Ausbeute bei derselben Dauer des Versuches in einem grösseren Verhältnisse zunehmen würde, als die Menge des angewendeten Phosphors.

Schiesslich will ich hier nur noch anführen, dass wohl manche Körper, die sich jetzt in den Händen der Chemiker als

Phosphor-Oxyd befinden, nichts als amorpher Phosphor sind. Auch halte ich die Substanz, welche Berzelius in Band I, S. 300 seines Lehrbuches, als Phosphorkohlenstoff erwähnt, für nichts als ein Gemenge von Kohle mit amorphem Phosphor, dessen Bildung unter den bei der Bereitung des Phosphors stattfindenden Umständen leicht erklärlich ist.

Ich werde der Akademie, sobald es mir die Umstände erlauben, die Resultate der Versuche vorlegen, welche sowohl zur Ausfüllung der Lücken in der vorliegenden Arbeit, als zur Beantwortung der Frage dienen sollen, ob nicht noch andere Grundstoffe, insbesondere Schwefel, Selen, Arsen, Tellur und Jod auf eine ähnliche Art modificirt werden können wie der Phosphor.

XVII.

Auszug aus einer der naturforschenden Gesellschaft in Basel am 5ten Februar gemachten Mittheilung.

Von

C. F. Schönbein.

I. Ueber die Beladung des Terpenthinöles mit Sauerstoff.

Um die Bedingungen genauer kennen zu lernen, unter welchen das Terpenthinöl die oxydirenden Eigenschaften erlangt, deren in meinem letzten Berichte (s. p. 135.) gedacht worden, bereitete ich mir vor Allem dies Oel frei von Säure und Sauerstoff und zwar in folgender Weise. Käufliches Terpenthinöl, das wie neulich schon erwähnt, immer in niederem oder höherem Grade saure und oxydirende Eigenschaften besitzt, wurde zum Behufe der Entfernung der Säure erst mit etwas Natroncarbonatlösung behandelt und dann mit gelöstem Eisenvitriol unter fortwährendem Schütteln erhitzt in der Absicht, den im Oel enthaltenen erregten Sauerstoff auf das Eisenoxydul zu übertragen. Dieses Erwärmen und Schütteln setzte ich so lange fort, bis eine herausgenommene Oelprobe, mit gelöstem Jodkalium erwärmt und ge-

schüttelt, farblos blieb. Nachdem das Oel von der Eisensalzlösung sich geschieden hatte, wurde es destillirt. So behandeltes Terpenthinöl zeigt nun durchaus keine Spur von Oxydationsvermögen mehr und liess natürlich auch das blaue Lackmuspapier völlig unverändert.

In litergrosse, weisse Flaschen, entweder mit reinem Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllt, wurden 100 Grm. des reinen Oeles gebracht und die einen Gefässe mit schwarzem Papier umgeben und in ein erwärmtes Zimmer gestellt, während ich die andern Flaschen der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzte. Beide Arten von Flaschen schüttelte ich häufig, die in ihnen enthaltene Luft zuweilen erneuernd. Das dem Sonnenlicht ausgesetzte Oel erlangte bald merklich ausgezeichnete oxydirende Eigenschaften, wie auch das Vermögen blaues Lackmuspapier zu röthen. In der angegebenen Weise habe ich mir im Laufe eines sehr sonnenarmen Monats (im Januar) ein oxygenirtes Terpenthinöl bereitet, das heute im Stande ist, sein 32faches Gewicht meiner Normalindigolösung zu zerstören, oder eine Bleichkraft besitzt gleich derjenigen des besten käuflichen Chlorkalkes; denn dieser zerstört ebenfalls sein 32faches Gewicht meiner Indigolösung. Bis zu welchem Grade das Terpenthinöl unter dem Einflusse des Sonnenlichtes sich oxygeniren lässt, weiss ich noch nicht anzugeben; nur so viel bemerke ich, dass das vorhin erwähnte schon so reichlich mit erregtem Sauerstoff beladene Oel immer noch beleuchteten atmosphärischen Sauerstoff aufnimmt und sein Oxydationsvermögen steigern lässt.

Was nun das Oel der mit schwarzem Papier umklebten Flaschen betrifft, so hat dasselbe im Laufe eines Monats kaum eine Spur von oxydirenden Eigenschaften erlangt und lässt dasselbe das blaue Lackmuspapier noch völlig unverändert.

Wird in einer weissen mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllten Flasche, deren Boden mit weissem Terpenthinöl bedeckt ist, ein Streifen Jodkaliumstärkepapieres aufgehangen und das Gefäss in das Sonnenlicht gestellt, so sieht man schon nach wenigen Minuten das Reagenspapier an seinen Rändern violett werden und nach Verfluss einer Stunde erscheint dasselbe schwarzblau, während das gleiche Papier in einer dunkel gehaltenen, ebenfalls reines Terpenthinöl und Sauerstoffgas

oder atmosphärische Luft einschliessenden Flasche noch keine Veränderung zeigt. Werden anstatt des Jodkaliumstärkepapieres mit Indigolösung blau gefärbte Leinwandstreifen angewendet, so bleiben dieselben in den verdunkelten Gefässen unverändert, während sich ähnliche Streifen in den beleuchteten Flaschen, falls die darin befindliche Luft zuweilen erneuert wird, nach und nach vollständig ausbleichen.

Aus diesen Thatsachen scheint hervorzugehen, dass das Sonnenlicht, unabhängig von der es begleitenden Wärme, eine wesentliche Bedingung für die Oxygenation des Terpenthinöles ist. Ob dieses Oel mit der Zeit sich auch in der Dunkelheit oxygenirt, werden fernere Beobachtungen lehren; die Ergebnisse meiner bisherigen Versuche stellen es aber jetzt schon ausser Zweifel, dass die Oxygenation des Oeles im Dunkeln, falls dieselbe unter diesen Umständen überhaupt stattfindet, nur sehr langsam vor sich geht.

Von der Annahme ausgehend, dass das oxygenirte Terpenthinöl nichts anderes sei als eine lockere Verbindung des reinen Oeles mit chemisch erregtem Sauerstoff, hege ich über den Vorgang der Bildung dieser Verbindung folgende Ansicht. Gewöhnlicher Sauerstoff als solcher ist unfähig mit dem Terpenthinöl besagte Verbindung einzugehen und soll er diese hervorbringen, so muss er vorher erst auf irgend eine Weise in den chemisch erregten Zustand versetzt werden, sei es durch Licht, Electricität oder andere Mittel. Meine Versuche über den Einfluss des Lichtes auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffes haben gezeigt, dass dieser Körper im beleuchteten Zustande ozonähnliche Wirkungen hervorbringt und in chemischer Beziehung wesentlich anders sich verhält, als dunkler Sauerstoff. Daher kommt es nun, meinem Dafürhalten nach, dass das Terpenthinöl den beleuchteten Sauerstoff verhältnissmässig so rasch aufnimmt, während es gegen den dunkeln ziemlich, wo nicht völlig gleichgültig sich verhält, d. h. sich entweder nur äusserst langsam oder vielleicht gar nicht oxygenirt.

In einer theilweise mit Terpenthinöl, theilweise mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gefüllten Flasche geht gemäss einem oben erwähnten Versuche die unter Lichteinfluss bewerkstelligte Oxygenation des Oeles vorzugsweise in demjenigen Theile des Gefässes *vor sich, wo* Sauerstoffgas und Terpenthinöl das

sich befinden, also überhalb des flüssigen Oeles. Natürlich findet aber auch die Oxygenation des Oeles da statt, wo der beleuchtete Sauerstoff das flüssige Oel berührt. Und weil das dampfförmige oxygenirte Oel im gewöhnlichen Terpenthinöl leicht löslich ist, so wird jenes nach Massgabe seiner Bildung von diesem verschluckt werden, woraus sich auch leicht begreifen lässt, dass bei jeweiliger Erneuerung der Luft in der Flasche das oxygenirte Oel nach und nach in dem gewöhnlichen Oele sich anhäuft und dieses beim Schütteln mit beleuchtetem Sauerstoff viel rascher sich oxygenirt, als beim ruhigen Zusammenstehen mit diesem Gas.

Aus voranstehenden Angaben scheint zu erhellen, dass wir in dem Terpenthinöl ein Mittel besitzen, das uns befähiget den erregten Zustand, in welchen der gewöhnliche Sauerstoff während seiner Beleuchtung tritt, beständig zu machen, d. h. diesen ungewöhnlichen Zustand so zu fixiren, dass dieser Sauerstoff auch noch in der Dunkelheit sein ihm durch das Licht nur vorübergehend gegebenes ausgezeichnetes Oxydationsvermögen beibehält. Zu diesem Behufe brauchen wir nur den gewöhnlichen Sauerstoff durch Sonnenlicht chemisch zu erregen und ihn dann mit einer Materie in Berührung zu setzen, mit der er, anstatt sie sofort wirklich zu oxydiren, anfänglich nur eine lockere Verbindung eingeht, von der er leicht wieder auf andere oxydirbare Substanzen übergetragen werden kann.

Diese Thatsache scheint zu der Hoffnung zu berechtigen, dass es uns früher oder später gelingen werde, den gewöhnlichen Sauerstoff der Atmosphäre auf eine einfache, d. h. wenig kostspielige Weise dauernd in den chemisch erregten Zustand zu versetzen und zu gleicher Zeit so sehr zu verdichten, dass bedeutende Gewichtsmengen desselben mit Leichtigkeit zu mannigfaltigen Oxydationszwecken im Grossen angewendet werden können.

Wem es beschieden ist diesen glücklichen Fund zu thun, der wird den Sauerstoff so zu sagen zum zweiten Male entdecken, die Chemie in ein neues höchst folgenreiches Stadium ihrer Entwickelung einführen, und für die industrielle Chemie das werden, was Watt für die angewendete Mechanik geworden. Noch sind wir freilich von diesem Ziel fern, allein ich sollte

denken, dass es an deutlichen Hinweisungen auf den Weg, welcher dazu führen dürfte, uns allerdings nicht mehr fehle.

Schliesslich bemerke ich noch, dass meinen neuern Versuchen gemäss, das Lavendel- und Wachholderöl, dem Terpenthin- und Zitronenöl sich ganz analog verhalten hinsichtlich ihres Vermögens, sich durch beleuchteten Sauerstoff oxygeniren zu lassen. Ich habe jene erstgenannten Oele bereits so stark oxygenirt, dass sie bereits ihr vielfaches Gewicht meiner Normalindigolösung zu zerstören und die andern Oxydationswirkungen, deren neulich Erwähnung gethan, hervorzubringen vermögen.

II. *Ueber die Ursache der Veränderung des Geruches und Geschmackes des Terpenthinöles.*

Dass das Terpenthinöl nach und nach seinen Geruch und Geschmack verändert, ist eine uralte Erfahrung. Die wahre Ursache hiervon haben wir aber bis jetzt nicht gekannt. Ich halte dafür, dass sie in Folgendem bestehe. Terpenthinöl vollkommen von Säure und Sauerstoff (nach der oben angegebenen Methode) befreit, hat einen schwachen Geruch und Geschmack, und verändert dieselben selbst bei Gegenwart von Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft nicht, so lange es unter Umständen gehalten wird, unter welchen dasselbe sich nicht in merklichem Grade zu oxygeniren vermag. Nach Massgabe der Anhäufung des Sauerstoffes im Oele verändert und verstärkt sich aber Geruch und Geschmack des letztern so sehr, dass möglichst stark oxygenirtes Terpenthinöl eine andere Substanz als das reine Oel zu sein scheint.

Mein Terpenthinöl, das durch seine indigozerstörende Kraft dem Chlorkalke gleich kommt riecht widrig durchdringend, etwas an Pfeffermünzöl erinnernd, während das sauerstofffreie Oel einen verhältnissmässig sehr schwachen und keineswegs unangenehmen Geruch besitzt. Was den Geschmack des möglichst stark oxygenirten Oeles betrifft, so erinnert er ebenfalls an das Pfeffermünzöl, ist aber zu gleicher Zeit höchst widrig, beissend und bitter, wobei noch bemerkt werden muss, dass einige Tropfen solchen Oeles, wiederholt auf die Zunge gebracht, diese einen eigenthümlichen Schmerz verursachen, der längere Zeit andauert, während das reine *Terpenthinöl* diess durchaus nicht thut.

Wird in oben beschriebener Weise dem oxygenirten Terpenthinöl der Sauerstoff durch Eisenvitriollösung entzogen, so verliert es damit auch den eigenthümlichen durchdringend widrigen Geruch und den beissenden Geschmack wieder, nicht aber den bittern, den das reine Oel nicht besitzt und der wahrscheinlich der harzigen Materie angehört, die sich während der Oxygenation des Oeles bildet. Denn wird das durch Eisenvitriollösung desoxygenirte Oel von dem Harze abdestillirt, so zeigt es wieder seinen ursprünglich milden Geschmack, der durchaus nichts Bitteres hat und macht das rückständige Harz in reinem Terpenthinöl gelöst dieses bitter. Dass das desoxygenirte Oel bei seiner Wiederbeladung mit Sauerstoff den bezeichneten durchdringenden Geruch und beissenden Geschmack abermals annimmt und denselben bei der Behandlung mit einer Eisenoxydulsalzlösung wieder verliert, brauche ich kaum ausdrücklich zu bemerken.

Aus den voranstehenden Angaben dürfen wir wohl den Schluss ziehen, dass die Ursache der Veränderung des Geruches und Geschmackes des Terpenthinöles in der Oxygenation dieser Flüssigkeit liege und der besprochene widrige Geruch und beissende Geschmack dem oxygenirten Oel angehöre, der bittere Geschmack aber dem in jenem gelösten Harze. Das beschriebene Verhalten des Terpenthinöles macht es wahrscheinlich, dass auch die Veränderung des Geruches und Geschmackes, die manche andere ätherischen Oele im Laufe der Zeit unter dem Einflusse des Lichtes und der atmosphärischen Luft erleiden, eine ähnliche Ursache habe, d. h. in der Oxygenation dieser Oele hauptsächlich begründet liege. Beim Zitronenöl habe ich mich bereits überzeugt, dass der Geruch des oxygenirten merklich stärker und durchdringender ist, als derjenige des sauerstofffreien Oeles. Dass wohlriechende Wasser mit der Zeit ihren Geruch verändern mag ebenfalls einen ähnlichen Grund haben.

Unschwer begreift sich ferner, dass ätherische Oele, welche in der Luft verdampfen und unter dem Einflusse des Lichtes sich leicht oxygeniren, ähnlich dem Terpenthinöl, Zitronenöl, Lavendelöl, Wachholderöl u. s. w. eine Geruchsveränderung zeigen werden, wenn die mit solchen Oelen geschwängerte atmosphärische Luft stark beleuchtet oder unmittelbar von der Sonne beschienen wird, dass überhaupt Veränderungen im Geruch aller Substanzen eintreten müssen, die mit oder ohne Hülfe

des Lichtes in der atmosphärischen Luft sich oxygeniren oder oxydiren. Terpenthinöldampf einerseits, Stickoxydgas andererseits sind in dieser Beziehung belehrende Beispiele.

Hiermit dürften wohl manche Gerüche zusammenhängen, die wir, je nach dem Grade der Beleuchtung der atmosphärischen Luft bald schwächer bald stärker in der Pflanzenwelt wahrnehmen. Je nach der chemischen Natur der aus einer Pflanzen verdampfenden Materie kann dieselbe im nicht oxygenirten Zustande einen schwachen, im oxygenirten aber einen starken Geruch haben, eben so gut ist aber auch der umgekehrte Fall möglich, und darin mag es begründet sein, dass gewisse Pflanzen nur bei Tage, andere nur zur Nachtzeit riechen. Ja noch ganz andere physiologische als blosse Geruchswirkungen könnten möglicher Weise von der Dunkelheit oder Beleuchtung der atmosphärischen Luft abhängen.

Setzen wir den Fall: eine dampfförmige oxydirbare organische Materie mit der Fähigkeit begabt schon in den kleinsten Mengen stark auf den Organismus einzuwirken (ein Miasma) sei in der atmosphärischen Luft verbreitet und werde durch beleuchteten Sauerstoff oxydirt, d. h. zerstört, so würde folgen, dass eine solche miasmatische Luft, wenn einige Zeit im Dunkeln eingeathmet, auch nachtheilige Wirkungen auf den Organismus hervorbrächte, während die gleiche Luft im beleuchteten Zustande eingeathmet, vollkommen unschädlich sich verhalten müsste. Ob es Verumständungen giebt, unter welchen gewisse Erkrankungen in dunkler Luft erfolgen, nicht aber in besonneter, müssen die Aerzte wissen.

Uebrigens könnte in gegebenen Fällen auch das Umgekehrte geschehen; es wäre nämlich möglich, dass gewisse dampfförmige organische Substanzen, an und für sich unschädlich, in beleuchteter Luft (ähnlich dem Terpenthinöldampf) sich oxygeniren, dadurch zum Miasma werden und desshalb eine nachtheilige physiologische Wirksamkeit erlangen.

Das Verhalten, welches das Terpenthinöl u. s. w. gegen beleuchteten Sauerstoff zeigt, giebt der Vermuthung Raum, dass auch noch anderartige organische Materien in ähnlichen Beziehungen zum isolirten Sauerstoff stehen, d. h. viele chemische Umwandelungen in der organischen Natur durch beleuchteten atmosphärischen Sauerstoff vermittelt werden.

In Betreff des Geigenharzes, wie wir dasselbe in den verschiedenen Terpenthinarten antreffen, scheint mir darüber kaum ein Zweifel obzuwalten, dass es wenn nicht ausschliesslich doch vorzugsweise ein Erzeugniss des durch das Sonnenlicht chemisch erregten atmosphärischen Sauerstoffes ist. Und was vom Colophonium gilt, darf vielleicht auf die meisten übrigen Harze bezogen werden.

(Fortsetzung folgt.)

XVIII.

Ueber die Bildung einer Bank von fossilem Seetang in dem Departement von Finistère.

Von

Ad. Bobierre.

(*Ann. de Chim. et de Phys. XXX. 376.*)

Die Substanz, deren Analyse ich hier anführen will, gehört einer Bildungsweise an, die, so viel mir bekannt, bis jetzt noch nicht studirt worden ist. Die Anwendungen aber, welcher dieselbe fähig ist, sind wichtig genug, um die Agrikultur und die Industrie zu veranlassen, sich damit zu beschäftigen.

In der Commune von Kérouan (Dep. von Finistère) findet sich eine sehr ausgedehnte Bucht, wo die Fluth seit undenklichen Zeiten Tang angehäuft hat, der durch den beigemengten Sand comprimirt worden ist. Die Lage der Bai von Teven ist von der Art, dass die Felsen beim Zurückgehen der Fluth das Fortschwimmen des Tanges verhindern.

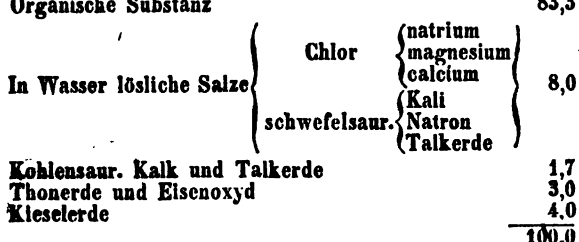
Man sieht leicht ein, dass unter solchen Umständen und durch die grossen Massen von Tang durch den gleichzeitigen Einfluss des durch den Sand ausgeübten Druckes, des Salzwassers und der Atmosphäre, eine wirkliche Anhäufung von Brennmaterial sich gebildet hat. Die Pflanzentheilchen verbinden sich mit einander zu einer homogenen, blättrigen Masse, welche viel Cohärenz besitzt, Politur annimmt, und ungefähr einen 1500 Meter langen Raum einnimmt. Man kann die Quantität dieser Substanz ohne Uebertreibung füglich auf 100000 Hektoliter annehmen, welche ungefähr bis gegen 800 Meter in das Meer hin-

ausgeht; zur Zeit der grössten Ebbe lässt sich die ungeheure Ausdehnung dieser Bank wahrnehmen.

Ich bemerke beiläufig, dass über den Ursprung dieser eigenthümlichen Substanz kein Zweifel gehegt werden kann, denn ebenso wie in den Steinkohlen zeigen gewisse Pflanzenabdrücke auf die entschiedenste Weise das Vegetabil an, aus welchem die Masse entstanden ist. Meine Beobachtungen stimmen übrigens in allen Punkten mit denen des Herrn Vincent, Marineapothekers zu Brest überein, welcher ebenfalls die Bildung dieser Substanz studirt hat.

Diese Bank von fossilem Tang, von welcher die schön schwarze Substanz nur auf 15 Centimes für ein Hektoliter zu stehen kam, wurde anfänglich als Dünger benutzt. Die erhaltenen Resultate, welche besonders bei der Cultur der Futterkräuter und Gemüse hervortraten, veranlassten bald die Idee, diese Substanz in grösserer Ausdehnung anzuwenden. Die chemischen Eigenschaften des fossilen Seetanges geben uns ein Mittel an die Hand, zu ermitteln, bis zu welchem Grade die Agrikultur und der Ackerbau Nutzen aus dieser neuen Substanz ziehen kann.

Die Zusammensetzung des fossilen Tanges ist folgende:



Organische Substanz			83,3
In Wasser lösliche Salze	Chlor	natrium, magnesium, calcium	8,0
	schwefelsaur.	Kali, Natron, Talkerde	
Kohlensaur. Kalk und Talkerde			1,7
Thonerde und Eisenoxyd			3,0
Kieselerde			4,0
			100,0

Stickstoff 18 p. C.

Dieser Stickstoffgehalt ist weit bedeutender, als der aller bekannten Torfsorten und erklärt in Gemeinschaft mit den löslichen Salzen, die düngenden Eigenschaften des fossilen Tanges. Diese Stickstoffmenge ist selbst beträchtlicher als in den meisten Düngepulvern, in welchen dieselbe nur ungefähr 16 p. C. beträgt.

Jedes Jahr gewinnt man aus den Morästen von Montoir (Loire inferieure) 300,000 Hektoliter Torf, welche in den westlichen Departements zur Verfälschung der als Dünger angewendeten Rückstände der Zuckerraffinerie benutzt werden. Dieser Torf *enthält ungefähr* 5—6 p. C. Stickstoff, also circa das Drittel

von derjenigen Menge, die ich stets in dem fossilen Tange gefunden habe.

In Bezug auf die Industrie hat mir diese Substanz folgende Resultate gegeben:

Durch Glühen mit Bleiglätte erhält man einen Bleiregulus, welcher 28 p. C. Kohlenstoff in der Substanz entspricht; diese Menge giebt für das Wärmevermögen die Zahl 2022. Nach früheren Versuchen giebt gewöhnlicher Torf 1500, lufttrocknes Holz 2945.

100 Th. trockne Substanz gaben mir folgende Producte:

Ammoniakhaltiges Wasser, das ungefähr $\frac{1}{10}$ Theer enthielt	38
Schön schwarzblaue Kohle	52
Sehr hell brennendes Gas	10
	100

Das ammoniakalische Wasser giebt eine Quantität schwefelsaures Ammoniak, welche 4 p. C. vom angewendeten Tang entspricht. Man erhält eine grössere Menge, wenn man zu der Substanz vor dem Glühen etwas Kalk setzt.

Die theerhaltige Flüssigkeit, welche 5 p. C. vom Tang entspricht, giebt nach dem Decantiren und Destilliren Methyloxydhydrat und eine Quantität Paraffin, welche weit grösser als diejenige ist, welche man bei der Destillation von gewöhnlichen Torfsorten erhält.

Der kohlige Rückstand, welcher ungefähr noch 6 p. C. Stickstoff enthält, besteht in 100 Th. aus

Kohle	66,2
löslichen Salzen (Natron, Kali, Talkerde)	15,1
kohlensaurem Kalk und kohlensaurer Talkerde	3,5
Thonerde und Eisenoxyd	5,2
Kieselerde	10,0
	100,0

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass der fossile Tang in der That mit Vortheil benutzt werden kann. Er enthält alle Elemente, vermittelst deren seine Verkohlung durch Nutzung der Kohlenwasserstoffe vortheilhaft ausgeführt werden kann.

Das Ammoniak lässt sich vortheilhaft durch Schwefelsäure condensiren und das Paraffin hat, nachdem es vom Theer und Holzgeist getrennt worden ist, bekanntlich als Leuchtsubstanz einen entschiedenen Werth.

Den kohligen Rückstand anbelangend, so dürfte sich derselbe als absorbirende Substanz mit Dünger gemischt zur Beförderung der Vegetation besonders eignen. Die Einwirkung wird in diesem Falle noch durch die in dem Rückstand enthaltenen löslichen Salze unterstützt.

IXX.

Ueber eine Reihe mit dem Ammoniak homologer Basen.

Von

Adolph Wurtz.

(Ann. de Chim. et de Phys. XXX, 443.)

Die Umwandelungen, welche die organischen Substanzen durch die Einwirkung verschiedener Reagentien erleiden, sind seit ungefähr zwanzig Jahren der Gegenstand zahlreicher und wichtiger Arbeiten gewesen. Man kann wohl sagen, dass die schnellen Fortschritte, welche die organische Chemie seit dieser Zeit gemacht hat, eine Folge des aufmerksamen Studiums dieser Umwandelungen war. Unter den Erscheinungen, welche in Bezug auf die Constitution der organischen Verbindungen grosses Licht verbreiteten, sind die so zahlreichen und so genau untersuchten Reactionen zu erwähnen, welche wir unter dem Namen der Substitutionserscheinungen begreifen. Bei Prüfung der Eigenschaften der Verbindungen, in welchen ein Element durch ein anderes ersetzt worden ist, z. B. der Wasserstoff durch Chlor, wurden die Chemiker veranlasst, die organischen Moleküle als complexe Gruppen zu betrachten, in welchen die Elemente innig verbunden sind und so zu sagen ein einziges Bündel bilden. Heutzutage ist es bewiesen, dass man in den organischen Verbindungen, selbst in denjenigen, in welche man Elemente von grosser Verwandtschaft, wie Chlor und Brom eingeführt hat, diese binäre Constitution, diesen Antagonismus wie zwischen den Elementen der Salzverbindungen der Mineralchemie *nicht* findet. Ein Hauptkennzeichen der binären Verbindungen und hauptsächlich der Salze ist eine gewisse Beweglichkeit, eine Leichtigkeit

der Umsetzung der beiden Elemente oder Gruppen, welche darin verbunden sind. Dieses characteristische Kennzeichen findet man, abgesehen von den Salzen, in den organischen Molekülen nicht wieder.

Vergleicht man die Eigenschaften der Chloressigsäure mit denen des Chlornatriums, so erhält man die Ueberzeugung, dass beide Substanzen dasselbe Element, das Chlor, aber in verschiedenen Verbindungsweisen enthalten. Das organische Molekül der Chloressigsäure unterscheidet sich wesentlich von dem binären Molekül des Chlornatriums, mit welchem es zu vergleichen versucht worden ist.

Betrachtet man aber die organischen Moleküle als innig verbundene Gruppen, so ist es doch unmöglich, anzunehmen, dass die Elemente, welche diese Gruppen bilden, in beliebiger Ordnung darin enthalten wären. Alles, was wir über die Art der Spaltung und Umwandelung der organischen Körper wissen, berechtigt uns zu der Annahme, dass in einer aus zahlreichen Elementen gebildeten Gruppe, alle diese Elemente unter und zu einander, nicht dieselben Beziehungen, dieselben Verwandtschaften haben können. Die Elemente sind vielmehr auf eine bestimmte Weise gruppirt und diese Gruppirung kann nicht verändert werden, ohne dass die Verbindung in ihrer Natur und in ihren Eigenschaften vollständig verändert werde.

Wenn man die Constitution einer organischen Verbindung studirt, so gelingt es zuweilen, mitten in einer complexen Gruppe, ein oder mehrere einfachere, weniger leicht zersetzbare Gruppen zu entdecken, deren Ursprung man nachweisen und deren Uebergang in andere Verbindungen man hervorrufen und verfolgen kann. Von diesen einfacheren Gruppen erwähne ich diejenigen Kohlenwasserstoffe, deren Existenz in den Alkoholen und Aethern angenommen wird. Diese Gruppen kommen ausserdem noch in einer grossen Anzahl von Verbindungen vor und zeichnen sich durch Stabilität und durch die Leichtigkeit aus, mit welcher sie aus einer Verbindung in eine andere übergehen können. Zu den merkwürdigsten Eigenschaften dieser Verbindungen gehört unstreitig die, einfache Körper, namentlich Wasserstoff, ersetzen zu können und in den so entstandenen neuen Verbindungen den Platz einzunehmen, welchen vorher das einfache Molekül ausfüllte.

Diese Substitution von einfachen Molekülen durch Molekulargruppen ist ein Factum, das eines Tages noch vieles Licht über die Constitution einer grossen Anzahl von organischen Verbindungen verbreiten wird. Diese Substitution zu entdecken, ist eine wichtige Aufgabe; mit ihrer Lösung ist der erste Schritt geschehen auf dem fruchtreichen Wege, den die Chemie immer mehr und mehr zu betreten strebt, und dieser Weg führt zur künstlichen Darstellung organischer Verbindungen.

Wenn die Natur mit Hülfe der einfachsten mineralischen Verbindungen Substanzen schafft, die sie in den Pflanzenorganen absetzt, so bedient sie sich dazu eines Verfahrens, das der Chemiker bis jetzt weder wahrnehmen, noch verstehen konnte. Die Natur verbindet die organischen Moleküle mit einer Leichtigkeit, von welcher die Verschiedenheit der geschaffenen Substanzen selbst zeugt. Wäre es nicht möglich, dass in gewissen Fällen, in denen die Natur das Verfahren der Complication anwendet, einfache Moleküle durch zusammengesetzte Molekulargruppen ersetzt würden?

Die Resultate, welche in der nachstehenden Abhandlung enthalten sind, lassen sich kurz in folgendem Satze zusammenfassen: Die zusammengesetzten Molekulargruppen C_2H_3, C_4H_5, $C_{10}H_{11}$, welche man mit dem Namen der *Alkoholradicale* bezeichnet hat, können in einer Verbindung ein Aequivalent Wasserstoff ersetzen, ohne dass die Fundamentaleigenschaften der Verbindung durch diese Substitution verändert werden. Nimmt man eine der einfachsten wasserstoffhaltigen Substanzen, das Ammoniak, so kann man in diesem Alkali ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent Methyl C_2H_3, Aethyl C_4H_5 oder Amyl $C_{10}H_{11}$ ersetzen und man erhält dadurch eine Reihe von Verbindungen, welche die grösste Analogie mit dem Ammoniak haben. Es sind diess die starken Basen, welche ich mit den Namen *Methylamin*, *Aethylamin* und *Amylamin* bezeichne. Anfänglich nannte ich dieselben Methylamid und Aethylamid, um besser ihre Constitution auszudrücken; ich glaube aber die vorstehenden Namen vorziehen zu müssen, welche dieselbe Endung haben, wie die übrigen organischen Basen.

Diese Basen, welche ich mit dem allgemeinen Namen *Ammoniakbasen* bezeichne, bilden sich unter verschiedenen Umständen.

Ich erhielt sie durch die folgenden drei Reactionen:

Durch die Einwirkung des Kalis auf die Cyansäureäther;
durch die Einwirkung des Kalis auf die Cyanursäureäther;
durch die Einwirkung des Kalis auf die Harnstoffe.

Folgende Formeln werden die dabei stattfindenden Reactionen veranschaulichen:

$$\underbrace{C_2NO, HO}_{\text{Cyansäure.}} + 2KO + 2HO = 2KO, CO_2 + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

$$\underbrace{C_2NO, C_2H_3O}_{\text{Cyansaures Methyloxyd.}} + 2KO + 2HO = 2KO, CO_2 + \underbrace{C_2H_5N}_{\text{Methylamin.}}$$

$$\underbrace{C_2HO, C_4H_5O}_{\text{Cyansaures Aethyloxyd.}} + 2KO + 2HO = 2KO, CO_2 + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}}$$

$$\underbrace{C_2HO, C_{10}H_{11}O}_{\text{Cyansaures Amyloxyd.}} + 2KO + 2HO = 2KO, CO_2 + \underbrace{C_{10}H_{13}N}_{\text{Amylamin.}}$$

Da die Cyanursäure und die Cyanursaureäther mit den entsprechenden Cyansäureverbindungen polymer sind, so braucht man die vorstehenden Formeln nur mit drei zu multipliciren, um die zweite Bildungsweise der Ammoniakbasen zu erklären. Aus den Harnstoffen entstehen die Basen auf folgende Weise:

$$\underbrace{C_2H_4N_2O_2}_{\text{Gewöhnl. Harnstoff.}} + 2KO + 2HO = 2KO, CO_2 + NH_3 + \underbrace{NH_3}_{\text{Ammoniak.}}$$

$$\underbrace{C_4H_6N_2O_2}_{\text{Methylharnstoff.}} + 2KO + 2HO = 2KO, CO_2 + NH_3 + \underbrace{C_2H_5N}_{\text{Methylamin.}}$$

$$\underbrace{C_6H_8N_2O_2}_{\text{Aethylharnstoff.}} + 2KO + 2HO = 2KO, CO_2 + NH_3 + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}}$$

$$\underbrace{C_{12}H_{14}N_2O_2}_{\text{Amylharnstoff.}} + 2KO + 2HO = 2KO, CO_2 + NH_2 + \underbrace{C_{10}H_{13}N}_{\text{Amylamin.}}$$

In der neuern Zeit hat Hofmann eine neue Bildungsweise dieser Basen entdeckt. Sie besteht darin, Ammoniak auf die brom- und jodwasserstoffsauren Aether einwirken zu lassen*). Die folgende Gleichung erklärt diese Reaction, welche in den Händen Hofmann's zu so wichtigen Resultaten geführt hat:

---

*) Dies. Journ. LI, 233.

$$\underbrace{C_4H_5Br}_{\text{Bromwasserstoffsaurer Aether.}} + NH_3 = \underbrace{HBr, C_4H_7N}_{\text{Bromwasserstoffsaures Aethylamin.}}$$

Die Ammoniakbasen bilden sich ausserdem unter anderen nständen, so z. B. bei der trocknen Destillation stickstoffhaltir Substanzen. Schon vor einigen Jahren hat Anderson aus m thierischen Oele eine sehr flüchtige Base isolirt, welche er t dem Namen *Petinin* bezeichnete und deren Zusammenzung er durch die Formel $C_8H_{10}N$ ausdrückte. Gerhardt gte, dass die Analysen des Herrn Anderson besser mit r Formel $C_8H_{11}N$ stimmen, nach welcher das Petinin sich den ımoniakbasen zugesellt; es ist nämlich das *Butylamin* oder das nmoniak der Buttersäurereihe. Die Bildung der Ammoniaksen ist endlich beim Behandeln der natürlichen organischen sen mit verschiedenen Reagentien beobachtet worden. So hielt Rochleder das Methylamin beim Behandeln des Caffeïns t Chlor, und ich selbst dieselbe Base bei der Destillation von ffeïn mit Aetzkali. In einer jüngst erschienenen Arbeit, hat ertheim die Bildung von Ammoniakbasen bei der Destillation s Morphins und Narcotins mit Kali nachgewiesen. Durch Dellation der letzteren Base mit Kali erhielt dieser Chemiker das r Metaceton- oder Propionsäure entsprechende Ammoniak, s mit dem Namen *Propylamin* C_6H_9N bezeichnet wurde. Es keinem Zweifel unterworfen, dass noch andere Bildungsweisen ser Alkaloïde entdeckt werden, deren grosse Aehnlichkeit mit m Ammoniak leicht zu einer Verwechselung mit dieser letzten Base Veranlassung giebt*).

Darstellung und Eigenschaften des Methylamins.

Die Darstellungsart dieser Base unterscheidet sich nicht von n allgemein für die Bereitung des Ammoniaks angewendeten. ollkommen getrocknetes chlorwasserstoffsaures Methylamin wird

*) Zu erwähnen ist noch die von Strecker beobachtete Bildungsise des Aethylamins aus dem äthaminsaurem Ammoniak, das man darllt, indem man wasserfreie Schwefelsäure in Aether leitet und durch das he schwefelsaure Aethyloxyd Ammoniakgas strömen lässt. Bei der Dellation dieser Verbindung mit Kali erhält man das Aethylamin. (Ann. r Chem. und Pharm. LXXV, 46.)

mit der doppelten Gewichtsmenge gebrannten Kalk gemischt und das Gemenge in ein an dem einen Ende verschlossenes Rohr gebracht, so dass das Rohr bis zur Hälfte vollgefüllt ist; die andere Hälfte wird mit Stückchen von Aetzkali angefüllt. Man verbindet dieses Rohr mit einer Entwickelungsröhre, die unter ein mit Quecksilber angefülltes Probirglas geht. Das Rohr, in welchem sich das Gemenge findet, wird gelind erhitzt. Das durch den Kalk ausgetriebene Methyliakgas entweicht in reichlicher Menge und sammelt sich in dem mit Quecksilber gefüllten Probirglase an. Die Disposition des ausserordentlich einfachen Apparates gestattet die Gasentwickelung mit Leichtigkeit zu reguliren, so dass das Gas niemals mit viel Luft gemengt ist.

Auf diese Weise dargestellt, erscheint das Methylamin als coercibles Gas. Bei einigen Graden unter 0° condensirt sich dasselbe zu einer sehr beweglichen Flüssigkeit, die in einem Gemenge von Aether und fester Kohlensäure nicht fest wird.

In sehr feuchter Luft condensirt das Methyliakgas Wasserdampf. Sein Geruch ist stark ammoniakalisch. Bisweilen, wenn das Gas nicht vollkommen rein ist, bemerkt man neben diesem Geruch einen andern, der an den fauler Fische erinnert.

Die Dampfdichte ist im Laboratorium Regnault's durch Herrn Izarn mit Hülfe eines Apparates, der später beschrieben werden wird, bestimmt worden. Bei 43° ist dieselbe = 1,08. Die Berechnung giebt 1,0731 = 4 Volumen.

Das Methyliakgas ist das löslichste von allen bis jetzt bekannten Gasen. Bei einer Temperatur von 12,5° lösen 0,654 Grm. Wasser 750 Kubikcentimeter auf. Diesem Versuche zufolge löst ein Volumen Wasser bei 12,5° 1153,9 oder in runder Zahl 1150 Volumen Methyliakgas auf. Bei einem anderen Versuche, der mit einem minder reinen Gase angestellt worden war, fand ich, dass ein Volumen Wasser nur 1040 Volumen von diesem Gas aufnahm. Erhöhung der Temperatur vermindert diese Auflöslichkeit. Bei 25° nimmt das Wasser nur noch 959 Volumen auf.

Das Methyliakgas ist stark alkalisch. Ebenso wie das Ammoniak bläuet es augenblicklich geröthetes Lackmuspapier und erzeugt in Berührung mit einem mit Chlorwasserstoffsäure befeuchteten Glastabe sehr dichte, weisse Nebel. Es absorbirt ein gleiches Volumen chlorwassersaures Gas und verdichtet sich mit

demselben zu einem festen, weissen Salz, welches eben so wie der Salmiak an den Wänden des Probirglases anhaftet, aber an der feuchten Luft bald zerfliesst.

Das Methyliakgas verdichtet sich mit einem halben Volumen trockner Kohlensäure zu einem weissen und festen Körper, der dem wasserfreien kohlensauren Ammoniak analog zusammengesetzt ist. Von dem Ammoniak unterscheidet es sich durch folgende Eigenschaften. Beim Zusammenbringen mit einer angezündeten Kerze entzündet es sich und brennt mit gelber, wenig leuchtender Flamme. Als Verbrennungsproducte liefert es Wasser, Kohlensäure und Stickstoff. Geschah die Verbrennung unvollständig, so sind die Gase mit einer kleinen Menge Cyan oder Cyanwasserstoffsäure gemengt.

Die Zusammensetzung des Methyliakgases wird durch die Formel

$$C_2H_5N = 4 \text{ Volumen}$$

repräsentirt.

Zur Analyse wendete ich drei verschiedene Methoden an, welche mir völlig übereinstimmende Resultate lieferten. Die erste derselben besteht darin, das Gas in einem Eudiometer mit überschüssigem Sauerstoff zu verbrennen. Damit die Verbrennung vollständig vor sich gehe, ist es anzurathen, das zu analysirende Gas mit dem dreifachen Volumen trocknen Sauerstoff zu mengen und dem Gemenge nach Regnault's Vorschlage, eine gewisse Menge durch Zersetzung des Wassers vermittelst der Säule erhaltenes, vollkommen getrocknetes Gas zuzusetzen. Durch die Befolgung dieser Methode erhielt ich bei Anwendung eines gewöhnlichen Eudiometers Resultate, die wohl zu der obigen Formel führen, welche aber keineswegs diejenige Genauigkeit zeigen, welche man so leicht mit dem Instrument von Regnault erreicht.

Vier Volumen Methyliakgas absorbiren zur vollständigen Verbrennung neun Volumen Sauerstoff und erzeugen vier Volumen Kohlensäure, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

	I.	II.
Methyliakgas	23,3	26,5
Sauerstoff	67,7	71,0
Rückstand nach der Verbrennung	49,0	51,8
Kohlensäure	23,2	26,0
Stickstoff	12,5	14,5
Absorbirter Sauerstoff	54,4	59,7

Eine sehr genaue und schnelle Methode der Analyse besteht darin, das Gas in einer gebogenen Röhre mit Kalium zu erhitzen. Es bildet sich Cyankalium und es entwickelt sich reiner Wasserstoff.

Diese Reaction wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_2H_5N + K = C_2NK + 5H.$$

Ich erhielt vermittelst dieses Verfahrens folgende Resultate:

	I.	II.
Angewendetes Gas	37,5	31,5
Wasserstoff	99,0	81,5
34 Th. dieses Wasserstoffs absorbirten beim Verbrennen mit Sauerstoff 17 Th.		44,8 Th. dieses Wasserstoffs absorbirten beim Verbrennen mit Sauerstoff 21,7 Th.

Und die vermittelst der beiden vorstehenden Methoden erhaltenen Resultate zu bestätigen, löste ich eine gewisse Menge Methyliakgas in Wasser, sättigte die Lösung mit Salzsäure und fällte das chlorwasserstoffsaure Salz mit Platinchlorid. Das Platindoppelsalz gab bei der Analyse Resultate, welche vollkommen mit der Formel

$$C_2H_5N$$

übereinstimmen.

Es bleibt mir nur noch übrig, einige Eigenschaften der Methylaminlösung anzugeben.

Diese Lösung besitzt den Geruch des Gases selbst. Sie ist im höchsten Grade ätzend und brennend. Beim Sieden verliert sie das in Lösung befindliche Gas. Gegen eine grosse Anzahl von Metalllösungen verhält sie sich wie das Ammoniak. Sie fällt daraus die Oxyde und zuweilen löst ein Ueberschuss des Reagens den Niederschlag wieder auf.

Die Talkerde-, Manganoxydul-, Eisenoxydul-, Wismuthoxyd-, Chromoxyd-, Uranoxyd- und Zinnoxydulsalze werden durch das Methylamin wie durch Ammoniak gefällt.

Die Kupfersalze werden blauweiss gefällt; überschüssiges Methylamin löst den Niederschlag wieder auf und bildet eine dunkelblaue Flüssigkeit.

Die Kadmiumsalze werden durch die Methylaminlösung weiss gefällt; der Niederschlag löst sich aber in überschüssigem Methylamin nicht wieder auf. Der durch Ammoniak in den Kad-

miumsalzen erzeugte Niederschlag löst sich bekanntlich sehr leicht in überschüssigem Ammoniak auf.

Die Nickel- und Kobaltoxydulsalze verhalten sich wie die Kadmiumsalze. Die gefällten Oxyde sind im überschüssigen Methylamin nicht löslich.

Essigsaures Bleioxyd wird durch Methylamin kaum getrübt, während salpetersaures Bleioxyd vollständig gefällt wird.

Quecksilberoxydulsalze werden durch Methylamin ebenso wie durch Ammoniak schwarz gefällt. Quecksilberchlorid giebt einen weissen, flockigen Niederschlag, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist.

Salpetersaures Silberoxyd wird vollständig durch Methylamin gefällt. Durch Methylamin oder durch Kali gefälltes Silberoxyd löst sich in überschüssigem Methylamin leicht auf. Wenn man diese Lösung zur freiwilligen Verdunstung hinstellt, so schlägt sich ein schwarzer Körper nieder, welcher Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Silber enthält und jedenfalls die dem Knallsilber entsprechende Verbindung ist. Diese Verbindung explodirt aber weder durch Stoss, noch durch Erwärmen.

Chlorsilber löst sich in Methylamin leicht auf.

Goldchlorid wird durch Methylamin gelbbraun gefällt; überschüssiges Fällungsmittel löst den Niederschlag auf und bildet eine orangerothe Lösung.

Eine concentrirte Platinchloridlösung giebt mit dem Methylamin einen in orangegelben Blättchen krystallisirenden Körper, der aus dem Doppelsalz von chlorwasserstoffsaurem Platin und Methylamin besteht. Ist die Lösung des Platinchlorids nur etwas verdünnt, so bildet sich kein Niederschlag.

Ehe ich zur Beschreibung der Methylaminsalze übergehe, will ich einige Reactionen anführen, bei welchen diese Base sich zersetzt.

Ich habe schon die Einwirkung des Kaliums auf dieses Gas angeführt, wodurch als Endproducte Wasserstoff und Cyankalium entstehen. Verfolgt man diese Reaction mit Aufmerksamkeit, so bemerkt man leicht zwei Zersetzungsphasen. Beim Beginn der Reaction, bei welcher die Temperatur gemässigt ist, nimmt das Volumen des Gases ein wenig zu und der Rückstand enthält wahrscheinlich eine Verbindung, welche dem Kaliumamid analog ist:

$$C_2(H_4K)N \text{ oder } N\begin{cases}C_2H_2\\H\\K\end{cases}$$

Wenn die Temperatur sich steigert, so muss diese intermediäre Verbindung, welche ich nicht studirt und deren Existenz ich nur vermuthete, sich in Wasserstoff und in Cyankalium zersetzen. In diesem Zeitpunkte nimmt das Volumen des Gases zu, so dass dasselbe die durch die folgende Formel angezeigten Verhältnisse erhält:

$$\underbrace{C_2H_5N + K}_{\text{4 Volumen.}} = C_2NK + \underbrace{5H}_{\text{10 Volumen.}}$$

Einwirkung der Wärme auf das Methylamin. Um das Verhalten des Methyliaks bei hoher Temperatur zu studiren, leitete ich trocknes und reines Methylamingas durch eine enge, lange, mit Porcellanstückchen gefüllte und bis zum Rothglühen erhitzte Röhre. Das Gas wurde darauf in einer mit Wasser angefüllten Waschflasche gereinigt und sodann in mit Quecksilber gefüllten Glasgefässen aufgefangen. Es wurde dabei der erste Antheil des Gases verloren gegeben, damit die Luft im Apparate vollständig durch Gas ersetzt wurde. Das Waschwasser zeigte sich gegen das Ende des Versuches alkalisch; es enthielt Cyanammonium. Trotzdem, dass dieses Wasser alkalisch reagirte, entwickelte das Gas einen starken Blausäuregeruch und enthielt, wie durch die Analyse nachgewiesen wurde, ungefähr 20 p. C. Blausäuredampf.

Bei der Analyse dieses Gasgemenges in Regnault's Eudiometer erhielt ich folgende Resultate:

Volumen d. Gasgemenges	708,86
Blausäuredämpfe	97,65
Wasserstoff	503,89
Sumpfgas	101,87
	703,41.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

Blausäuredämpfe	13,77
Wasserstoff	71,08
Sumpfgas	14,37
	99,22.

und führen zu folgender Formel:

$$3C_2H_5N = NH_3, C_2NH + C_2NH + 2CH_2 + 6H.$$

Einwirkung des Chlors und des Broms auf Methylamin. Chlor zersetzt die Lösung des Methylamins und erzeugt chlor-

wasserstoffsaures Methylamin und Tröpfchen einer ölartigen Flüssigkeit, welche wahrscheinlich dem später zu beschreibenden Bichloräthylamin analog sind.

Brom wirkt auf gleiche Weise ein; es bildet sich bromwasserstoffsaures Methylamin und eine lösliche bromhaltige Verbindung.

Einwirkung des Jods auf Methylamin. Das Jod wirkt augenblicklich auf eine Lösung von Methylamin ein und schlägt ein granatrothes Pulver nieder. Die Flüssigkeit färbt sich kaum, wenn man die Anwendung von überschüssigem Jod vermeidet und enthält jodwasserstoffsaures Methylamin. Die sich bei dieser Reaction bildende rothe unlösliche Verbindung ist Bijodmethylamin. Seine Zusammensetzung geht aus folgenden Analysen hervor:

$$C_2(H_3J_2)N.$$

I. 0,372 Grm. Substanz gaben 0,622 Grm. Jodsilber.

II. 0,363 Grm. Substanz einer anderen Darstellung gaben 0,596 Grm. Jodsilber.

III. 0,725 Grm. Substanz gaben 0,102 Grm. Wasser und 0,1095 Grm. Kohlensäure.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	Versuch.			Theorie.		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	—	—	4,12	C_2	12	4,27
Wasserstoff	—	—	1,57	H_3	3	1,06
Jod	90,35	88,70	—	J_2	252	89,32
Stickstoff	—	—	—	N	14	5,35
					181	100,00.

Das Bijodmethylamin zersetzt sich bei der Einwirkung der Wärme, ohne wie der Jodstickstoff zu explodiren.

Diese Verbindung löst sich in Alkohol und scheint durch denselben zersetzt zu werden. Nach dem Abdampfen der alkoholischen Lösung, bleibt ein brauner Ueberzug zurück, welche durchaus nicht die Eigenschaften einer bestimmten Verbindung hat.

Aetzkali zersetzt das Bijodmethylamin. Ausser Jodkalium bildet sich eine kleine Menge einer sehr stark riechenden Substanz und als unlöslicher Rückstand einige gelbe Flocken, die ich nicht weiter untersucht habe. Ich fand nur, dass diese gelbe Substanz kein Jodoform war.

Chlorwasserstoffsaures Methylamin. Ich stellte dieses Salz

durch Sättigen von Methylamin, das ich durch die Einwirkung von Kali auf cyanursaures Methyloxyd erhalten hatte, mit Chlorwasserstoffsäure dar. Der Apparat, in welchem diese Operation vorgenommen werden kann, besteht aus einem Ballon, über welchem sich ein Schlangenrohr zum Abkühlen befindet. Die wässrigen Dämpfe condensiren sich in dem Schlangenrohr und trennen sich von dem Methyliakgas, welches letztere in einem Gefässe mit reinem Wasser aufgefangen wird. Die vollständige Zersetzung des cyanursauren Methyloxydes durch Kalilauge ist eine sehr langwierige Operation. Dieselbe lässt sich bedeutend abkürzen, wenn man den Aether mit festem Kalihydrat, zu welchem man nur eine sehr kleine Menge Wasser gesetzt hat, zusammenschmilzt.

Die ausserordentlich concentrirte Lösung von Methylamin, die man auf diese Weise erhält, wird mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und zur Trockne verdampft. Der Rückstand löst sich leicht in siedendem absolutem Alkohol und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in schönen, breiten Blättern, welche im Augenblicke ihrer Bildung irisiren.

Das chlorwasserstoffsaure Methylamin ist sehr zerfliesslich; es schmilzt erst über 100° und unterscheidet sich schon durch diese Eigenschaft von dem schon im Wasserbade schmelzbaren chlorwasserstoffsauren Aethylamin. Wird es in einem offenen Gefässe erhitzt, so verflüchtigt es sich in dichten Dämpfen, die sich an der Oberfläche kalter Körper als weisses Pulver condensiren.

Wenn man eine wässrige oder eine alkoholische Lösung dieses Salzes mit Kaliumamalgam behandelt, so bemerkt man Wasserstoffentwickelung und die Flüssigkeit reagirt alkalisch. Bis jetzt ist es mir noch nicht gelungen, durch diese Reaction die merkwürdige Verbindung darzustellen, welche unter dem Namen *Ammoniumamalgam* bekannt ist. Ich hatte keinen bessern Erfolg, als ich eine feste Kapelle in eine Volta'sche Säule einschaltete, die aus chlorwasserstoffsaurem Methylamin geformt war und in einer Höhlung eine gewisse Menge Quecksilber enthielt.

Das chlorwasserstoffsaure Methylamin gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

0,403 Grm. Substanz gaben 0,258 Grm. Kohlensäure und 0,319 Grm. Wasser.

0,3105 Grm. Substanz gaben 0,658 Grm. Chlorsilber.
Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	Versuch.	Theorie.		
Kohlenstoff	17,45	C_2	12,0	17,77
Wasserstoff	8,78	H_6	6,0	8,88
Chlor	52,45	Cl	35,5	52,52
Stickstoff	—	N	14,0	20,83
			67,5	100,00.

und führen zu der Formel

$$C_2H_5N, ClH.$$

Chlorwasserstoffsaures Methylamin-Platin. Dieses Salz krystallisirt in schönen goldgelben Schuppen, die sich in siedendem Wasser lösen und beim Erkalten krystallisiren. In Alkohol sind sie nicht löslich. Beim Erhitzen schwärzen sie sich, entwickeln reichliche Dämpfe und hinterlassen als Rückstand ein Gemenge von Platin und Kohle, welche letztere an der Luft verbrennt.

Die Analyse dieses Salzes gab mir folgende Resultate:

I. 0,3585 Grm. Substanz gaben beim Glühen 0,1485 Grm. Wasser.

II. 0,411 Grm. Substanz gaben 0,739 Grm. Chlorsilber.

III. 0,693 Grm. Substanz gaben 0,1345 Grm. Kohlensäure und Wasser.

IV. 0,3375 Grm. mit reinem Methyliakgas dargestelltes chlorwasserstoffsaures Methylamin-Platin gaben 0,1385 Grm. Platin. (Bei diesem Versuche ging etwas Substanz durch Fortreissen verloren.)

V. 0,406 Grm. desselben Salzes gaben 0,734 Grm. Chlorsilber.

VI. 0,946 Grm. desselben Präparates gaben 0,174 Grm. Kohlensäure und 0,215 Grm. Wasser.

VII. 0,4575 Grm. eines anderen Präparates gaben 0,191 Grm. Platin.

VIII. 0,6755 Grm. desselben Präparates gaben 0,130 Grm. Kohlensäure und 0,162 Grm. Wasser.

Die beiden letzteren Analysen wurden mit einem Präparat dargestellt, das bei der Einwirkung des Kalis auf Caffeïn erhalten worden war. Das sich entwickelnde Methylamin wurde mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt und das erhaltene Salz mittelst Platinchlorid gefällt.

Die vorstehenden Zahlen geben in 100 Theilen:

	Versuch.			Präparat mit reinem Methyliakgas dargestellt.			Präparat bei der Einwirkung von Kali auf Caffeïn erhalten.		Theorie.		
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.			
Kohlenstoff	—	—	5,3	—	—	5,0	—	5,3	C_2	12,0	5,0
Wasserstoff	—	—	2,8	—	—	2,5	—	2,6	H_6	6,0	2,5
Chlor	—	44,4	—	—	44,5	—	—	—	Cl_3	106,5	44,9
Platin	41,4	—	—	41,0	—	—	41,7	—	Pt	98,6	41,5
Stickstoff	—	—	—	—	—	—	—	—	N	14,0	6,1
										237,1	100,0.

Methylamin-Goldchlorid. Wenn man eine Lösung von chlorwasserstoffsaurem Methylamin mit einer Lösung von Goldchlorid mischt, so bildet sich kein Niederschlag; beim Abdampfen und Erkalten der concentrirten und heissen Flüssigkeit, erhält man prächtige goldgelbe Nadeln, die in Wasser, Alkohol und Aether löslich sind.

Die Analyse dieses Doppelsalzes gab folgende Resultate:

I. 0,405 Grm. mit Kali in der Rothglühhitze zersetzte Substanz gaben 0,619 Grm. Chlorsilber.

II. 0,6375 Grm. Substanz gaben 0,071 Grm. Kohlensäure und 0,092 Grm. Wasser.

Diese Resultate geben in 100 Theilen:

	Versuch.		Theorie.		
	I.	II.			
Kohlenstoff	—	3,03	C_2	12	3,21
Wasserstoff	—	1,60	H_6	6	1,60
Chlor	37,82	—	Cl_4	142	38,07
Gold	—	—	Au	199	53,35
Stickstoff	—	—	N	14	3,77
				373	100,00.

und führen zu der Formel

$$C_2H_5N, ClH, AuCl_3.$$

Chlorwasserstoffsaures Methylamin-Quecksilber. Man erhält dieses Doppelsalz, wenn man ein Gemenge zu gleichen Aequivalenten von chlorwasserstoffsaurem Methylamin und Quecksilberchlorid abdampft. Die sehr concentrirte Lösung giebt sehr voluminöse Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Methylamin-Quecksilber

$$C_2H_5N, ClH, HgCl.$$

Bromwasserstoffsaures Methylamin. Ich erhielt dieses Salz bei dem Studium der Einwirkung des Broms auf das Me-

thylamin. Es löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und krystallisirt aus seiner alkoholischen Lösung in breiten glänzenden Blättern. Die Krystalle besitzen Fettglanz und sind sehr zerfliesslich.

Dieses Salz gab mir bei der Analyse folgende Resultate: 0,413 Grm. Substanz gaben 0,210 Grm. Wasser und 0,165 Grm. Kohlensäure.

In 100 Theilen:

	Versuch.	Theorie.		
Kohlenstoff	10,89	C_2	12,0	10,87
Wasserstoff	5,65	H_6	6,0	5,43
Stickstoff	—	N	14,0	12,68
Brom	—	Br	78,4	71,02
			110,4	100,00.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_7H_5N, Br H$$

Jodwasserstoffsaures Methylamin. Dieses Salz krystallisirt in farblosen Schuppen, die an der Luft sich bräunen, sehr leicht zerfliessen und sich leicht in Wasser und Alkohol lösen. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel

$$C_2H_5N, JH$$

ausgedrückt. Ich erhielt dieses Salz als secundäres Product bei der Einwirkung von Jod auf Methylamin.

Salpetersaures Methylamin. Man stellt dieses Salz direct durch Sättigen einer wässrigen Lösung von Methylamin mit Salpetersäure dar. Beim Abdampfen der Lösung erhält man schöne gerade rhombische Prismen, welche sehr denen des salpetersauren Ammoniaks gleichen. Sie sind sehr zerfliesslich und lösen sich leicht in Wasser und Alkohol. Bei der Destillation zersetzen sie sich in Gase und ölartige Tröpfchen, die sich in Wasser nicht lösen.

Dieses Salz gab bei der Analyse folgende Resultate: 0,4185 Grm. Substanz gaben 0,188 Grm. Kohlensäure und 0,243 Grm. Wasser.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	Versuch.	Theorie.		
Kohlenstoff	12,22	C_2	12	12,77
Wasserstoff	6,44	H_6	6	6,38
Stickstoff	—	N_2	28	29,79
Sauerstoff	—	O_6	48	51,06
			94	100,00.

Schwefelsaures Methylamin. Dieses Salz ist ausserordentlich löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol. Es krystallisirt nicht.

Wenn man eine Auflösung dieses Salzes mit cyansaurem Kali abdampft und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so erhält man einen künstlichen Harnstoff, welcher mit der Salpetersäure eine krystallisirbare Verbindung bildet und sich zum gewöhnlichen Ammoniak verhält, wie das Methylamin zum Ammoniak.

Diese Verbindung ist der Methylharnstoff:

$$C_2\left\{\begin{matrix}H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right\}N_2O_2 = C_4H_6N_2O_2.$$

Das cyansaure Methylamin erleidet also unter dem Einflusse einer mässigen Hitze eine Umwandelung, welche der des cyansauren Ammoniaks im Harnstoff analog ist.

Kohlensaures Methylamin. Dieses Salz kann durch die Destillation eines Gemenges von geschmolzenem chlorwasserstoffsaurem Methylamin mit kohlensaurem Kalk erhalten werden.

Als Destillationsproduct erhält man eine sehr dicke Flüssigkeit, in welcher sich eine feste Masse zusammengeballt befindet. Die feste Substanz ist wasserfreies kohlensaures Methylamin; die dicke Flüssigkeit ist eine ausserordentlich concentrirte Lösung von kohlensaurem Methylaminhydrat. Bei der Destillation eines Gemenges von chlorwasserstoffsaurem Methylamin mit kohlensaurem Kalk bildet sich demnach eine gewisse Menge von wasserfreiem kohlensaurem Methylamin, während das dabei frei gewordene Wasser Hydrat von kohlensaurem Methylamin bildet. Ich versuchte dieses letztere Salz durch Erwärmen des Inhaltes der Vorlage darzustellen. Das wasserfreie kohlensaure Methylamin löst sich zum Theil auf, während ein anderer Theil sich verflüchtigt. Kühlt man den flüssig gewordenen Theil stark ab, so scheiden sich daraus ziemlich harte prismatische Krystalle von kohlensaurem Methylaminhydrat ab. Ich habe dieses Salz jedoch nicht rein darstellen können. Wie aus der Analyse hervorging, war es mit wasserfreiem kohlensaurem Salz gemengt. Ich analysirte mehre Proben der Krystalle, erhielt aber stets mehr Kohlenstoff und weniger Wasserstoff, als der Formel nach gefunden werden musste. Die Formel der Verbindung ist

$$C_2H_5N, CO_2, HO.$$

Von den erhaltenen Resultaten führe ich folgende an:

I. 0,247 Grm. Substanz gaben 0,280 Grm. Kohlensäure ıd 0,210 Grm. Wasser.

II. 0,466 Grm. gaben 0,549 Grm. Kohlensäure und 0,403 m. Wasser.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	Versuch.		Theorie. C_2H_5N, CO_2.				$C_2H_5N. CO_2, HO$.		
	I.	II.							
hlenstoff	30,8	32,1	C_2	18	33,96	C_2	18	29,03
ısserstoff	9,4	9,6	H_5	5	9,43	H_6	6	9,67
ıerstoff	—	—	O_2	16	30,18	O_3	24	38,71
ckstoff	—	—	N	14	26,43	N	14	22,59
				53			62	100,00.

Aus diesen Resultaten geht hervor, dass ich ein Gemenge, ıht aber eine bestimmte Verbindung analysirte. Hätte ich die rstellung im grösseren Massstabe ausführen können, so würde ı sicher eine bestimmte Verbindung erhalten haben.

Nichtsdestoweniger kann ich anführen, dass das kohlensaure ıthylamin ein sehr zerfliessliches Salz ist, stark alkalisch reat und selbst bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig ist. Beim hitzen verwandelt es sich in farblose, ammoniakalische, nicht tzündliche Dämpfe.

Einwirkung des Methylamins auf Platinchlorür. Wenn ın mit Wasser angerührtes Platinchlorür mit einer concentrirı Lösung von Methylamin behandelt, so erhitzt sich das Geınge und das Platinchlorür verwandelt sich in ein chromgrüs Pulver. Diese Verbindung ist im Wasser unlöslich und entricht dem grünen Magnus'schen Salz, wie aus folgender Anaıe hervorgeht.

0,3695 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,221 m. Platin, entsprechend 59,75 p. C. Platin.

Die Formel $2(PtCl, C_2H_5N)$ verlangt 59,72 p. C. Platin, was llkommen mit dem Versuch übereinstimmt.

Erhitzt man diese grüne Verbindung mit Salpetersäure, so twickeln sich rothe Dämpfe und es fällt ein graues Pulver, ıhrscheinlich Platin, nieder. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit gelb und giebt beim Erkalten Krystalle, welche ohne Zweider Verbindung von Gros's Salz analog sind. Es stand r keine zur Analyse hinreichende Menge zu Gebote.

Die Verbindungen, welche den Salzen **Reiset's** entsprechen, sind mittelst des Methylamins sehr leicht darzustellen.

Zu diesem Zwecke braucht man nur die dem grünen **Magnus**'schen Salz entsprechende Verbindung in einer Glasröhre mit überschüssigem Methylamin zu behandeln, die Röhre vor der Lampe zu schliessen und einige Zeit lang im Wasserbade zu erwärmen. Der Niederschlag löst sich allmählich auf und nach Beendigung des Versuches, bleibt nur eine kleine Menge eines unlöslichen schwarzen Pulvers zurück. Nachdem die Spitze der Röhre abgebrochen worden ist, lässt man die Flüssigkeit sieden, um das überschüssige Methylamin aufzufangen, und filtrirt sodann. Die fast farblose Lösung wird bis zur Syrupsconsistenz abgedampft, worauf dieselbe zu einer Krystallmasse gesteht. Die Krystalle werden durch Auspressen zwischen Fliesspapier von der anhängenden gefärbten Mutterlauge getrennt, und durch wiederholtes Umkrystallisiren zuerst aus Wasser, sodann aus Alkohol gereinigt. Die Krystalle lösen sich leichter in Alkohol als in Wasser.

Die Zusammensetzung dieses Salzes wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_4H_9PtN_2,\ ClH = \left\{ \begin{matrix} C_2\ H_5\ N \\ C_2 \left\{ \begin{matrix} H_4 \\ Pt \end{matrix} \right\} N \end{matrix} \right\} ClH$$

was durch die folgenden Analysen bestätigt wird.

I. 0,312 Grm. Substanz gaben 0,156 Grm. Platin.

II. 0,566 Grm. Substanz gaben 0,2545 Grm. Kohlensäure und 0,255 Grm. Wasser.

III. 0,6945 Grm. Substanz gaben 0,315 Grm. Kohlensäure und 0,327 Grm. Wasser.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	Versuch.			Theorie. $C_4H_9PtN_2$, ClH.		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	—	12,28	12,36	C_4	24,0	12,28
Wasserstoff	—	5,00	5,22	H_{10}	10,0	5,09
Platin	50,00	—	—	Pt	98,6	50,28
Chlor	—	—	—	Cl	35,5	18,10
Stickstoff	—	—	—	N_2	28,0	14,25
					196,1	100,00.

Wird dieses Salz bis auf 160° erhitzt, so entwickelt sich daraus Methyliakgas. Der Rückstand löst sich bis auf einen *kleinen Rückstand* von Platin, der von einer theilweisen Zersetz-

ung herrührt, vollständig in heissem Wasser auf. Aus der wässerigen Lösung setzen sich beim Erkalten kleine glänzende Krystalle ab, die sich in Wasser weniger leicht lösen, als die des vorstehenden Salzes. Die darin enthaltene Platinbase unterscheidet sich von der der anderen Verbindung. Meine Versuche sind aber weder zahlreich genug, noch hinlänglich überzeugend, um schon jetzt mit Gewissheit die Zusammensetzung dieser zweiten Platinbase angeben zu können.

Oxalsaures Methylamin. Wenn man Oxalsäure mit Methylamin sättigt, so erhält man eine Lösung, die bis zur Syrupsconsistenz abgedampft werden kann und nur sehr schwierig krystallisirt. Sie enthält

$$C_2H_5N, C_2HO_4$$

wie aus folgender Bestimmung hervorgeht:

0,384 Grm. Substanz gaben mit Chlorcalcium gefällt 0,3846 Grm. schwefelsauren Kalk, entsprechend 0,2289 Grm. C_2HO_4.

Nach dieser Bestimmung enthalten 100 Theile oxalsaures Methylamin 59,6 Th. Oxalsäure. Die Formel erfordert 59,2 p. C.

Bei der trocknen Destillation verwandelt sich das oxalsaure Methylamin in Wasser und in *Methyloxamid.* Diese Umwandlung ist vollständiger als die des entsprechenden Ammoniaksalzes; der Grund liegt darin, dass das Methyloxamid sich weit leichter als das Oxamid verflüchtigt und sich in den Hals der Retorte in Gestalt langer und feiner Nadeln condensirt.

Methyloxamid. Diese Verbindung lässt sich leicht darstellen, indem man eine Lösung von Methylamin auf Oxaläther einwirken lässt. Die Reaction geht sogleich ohne Wärmeentwickelung vor sich und liefert eine weisse, aus feinen Nadeln bestehende Masse, die sich leicht in siedendem Wasser löst. Beim Erkalten dieser Lösung scheidet sich das Methyloxamid in langen Nadeln ab. Es löst sich weniger leicht in Alkohol als in Wasser. Alkalien zersetzen diese Verbindung sehr leicht, entwickeln daraus Ammoniak und verbinden sich mit der regenerirten Oxalsäure. Wasserfreie Phosphorsäure verkohlt es.

Die Zusammensetzung des Methyloxamids wird durch die Formel ausgedrückt:

$$C_4H_4NO_2 = C_2 \left\{ \begin{matrix} H \\ C_2H_3 \end{matrix} \right\} O_2N,$$

welche durch folgende Analyse bestätigt wird.

0,322 Grm. krystallisirte Substanz gaben 0,4875 Grm. Kohlensäure und 0,203 Grm. Wasser.

	Versuch.	Theorie.		
Kohlenstoff	41,25	C_4	24	41,37
Wasserstoff	6,99	H_4	4	6,89
Stickstoff	—	N	14	24,13
Sauerstoff	—	O_2	16	27,61
			58	100,00.

Saures oxalsaures Methylamin. Dieses Salz ist leicht darzustellen, indem man zu neutralem oxalsaurem Methylamin eine Quantität Oxalsäure setzt, welche gleich der schon darin enthaltenen ist. Das saure Salz krystallisirt leichter als das Neutralsalz. Aus der alkalischen Lösung setzt es sich in Gestalt kleiner Schuppen ab.

Methyloxaminsäure. Wenn man saures oxalsaures Methylamin bei ungefähr 160° erhitzt, so werden zwei Aequivalente Wasser eliminirt und es bildet sich die der Oxaminsäure entsprechende Methyloxaminsäure. Diese Säure bleibt zum Theil im Rückstand, während ein anderer Theil sich verflüchtigt und zuweilen den Hals der Retorte in Gestalt eines krystallinischen Sublimates bedeckt. Man kann sich davon überzeugen, wenn man die Operation bis zu diesem Punkte unterbricht und das stark sauer reagirende Sublimat mit einem Kalksalze behandelt. Dieses Salz wird nicht gefällt werden.

Die Methyloxaminsäure bildet sich jedoch bei dieser Operation nur in kleiner Menge, denn zu gleicher Zeit, während sich ein Theil des zweifach oxalsauren Methylamins in Methyloxaminsäure umwandelt, verliert ein anderer und zwar der beträchtlichste Theil fortwährend Oxalsäure und verwandelt sich in das neutrale oxalsaure Salz. Die frei gewordene Oxalsäure zersetzt sich während der ganzen Dauer der Operation in Kohlenoxyd, Kohlensäure und Wasser. Das entstehende neutrale oxalsaure Salz wandelt sich in Methyloxamid um, welches in dem Halse der Retorte krystallisirt. Das Erscheinen dieses Productes ist demnach ein Beweis dafür, dass ein Theil des sauren oxalsauren Salzes sich in neutrales umwandelt. Die Operation wird in diesem Falle unterbrochen und zu dem Rückstande etwas Oxalsäure gebracht, um die zersetzte zu ersetzen.

Glaubt man, dass die Operation beendigt sei, so muss man die Methyloxaminsaure in dem destillirten Producte und in dem

Rückstande suchen. Man löst ihn in heissem Wasser, sättigt die Lösung mit Kreide und filtrirt. Beim Erkalten der concentrirten Flüssigkeit erhält man ein Gemenge von Krystallen von methyloxaminsaurem Kalk und von Methyloxamid, die leicht unterschieden und getrennt werden können; man braucht dieselben nur zu erhitzen, damit das Methyloxamid sich verflüchtige, während das Kalksalz unzersetzt zurückbleibt. Man reinigt dasselbe durch Wiederauflösen in heissem Wasser; beim Erkalten der Lösung scheidet es sich in kleinen deutlichen Krystallen ab.

Die Zusammensetzung des methyloxaminsauren Kalkes wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$CaO, C_6H_4NO_5 = CaO,C_4 \left\{\begin{matrix} H \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} NO_5.$$

0,411 Grm. Substanz zuerst bei 120°, darauf bei 160° erhitzt, verloren 0,071 Grm. Wasser, entsprechend 17,2 p. C.; 0,340 Grm. trocknes Salz gaben 0,190 Grm. schwefelsauren Kalk.

0,214 Grm. mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt gaben 0,230 Grm. Kohlensäure. Das Wasser ging bei dieser Bestimmung verloren.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	Versuch.			Theorie.
Kohlenstoff	29,26	C_6	36	29,50
Wasserstoff	—	H_4	4	3,27
Stickstoff	—	N	14	11,47
Sauerstoff	—	O_5	40	32,81
Kalk	23,00	CaO	28	22,95
			122	100,00

Darstellung und Eigenschaften des Aethylamins.

Ich erhielt diese Base durch Zersetzen des chlorwasserstoffsauren Aethylamins mit Kalk. Der Apparat ist genau auf dieselbe Weise wie bei der Darstellung des Methylamins zusammengesetzt; da sich aber das Aethylamin leichter condensirt und bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist, so lässt man das Entwickelungsrohr in einen Kolben treten, der mit Eis oder besser noch mit einem Frostgemisch umgeben ist.

Das bei mässiger Hitze entwickelte Aethylamin destillirt über und condensirt sich in der Vorlage.

Im reinen Zustand stellt dasselbe eine leichte, bewegliche

und vollkommen wasserhelle Flüssigkeit dar, die bei 18,7° siedet, auf die Hand gegossen sich sogleich verflüchtigt und dabei ein Gefühl von Kälte erzeugt. In einem Gemisch von Aether und fester Kohlensäure wird das Aethylamin nicht fest. Bei 8° beträgt seine Dichte 0,6964. Die Dichte des Aethylamindampfes kann vermittelst der gewöhnlichen, in den chemischen Laboratorien gebräuchlichen Apparate nicht genau bestimmt werden; ich liess deshalb diese Bestimmung von Herrn Izarn mit Hilfe einer neuen Methode ausführen. Dieser geschickte Physiker theilt mir darauf bezüglich Folgendes mit:

„Die Dichte des Aethylamin- und Methylamindampfes wurde in Regnaults Laboratorium mit einem bisher noch nicht beschriebenen Apparate bestimmt, von welchem aber das Eudiometer Regnaults eine hinreichende Idee geben kann *). Der Arbeitsraum und die bewegliche Wanne sind dabei weggelassen; der Messer ist durch eine Röhre von weit grösserer Capacität (400—500 Kubikcentimeter) ersetzt und die Umhüllung ist eine Kammer aus verzinktem Blech, mit welcher man hohe und constante Temperaturen erhalten kann. Diese Kammer hat eine obere Fläche, die mit einem Glasfenster verschlossen ist, durch welches man die Röhren im Innern sehen kann. Der Messer endigt, eben so wie bei dem Eudiometer, in einer mit einem Stahlhahne versehenen Capillarröhre."

Wenn die Röhre völlig getrocknet und mit Quecksilber gefüllt worden ist, bringt man in den Hahn die Spitze des Glaskügelchens, in welchem sich die Substanz durch Kälte condensirt befindet, und befestigt dieselbe mittelst Kautschuk. Die Spitze wird durch einen geringen Stoss abgebrochen, und indem man das Quecksilber sinken lässt, kann man die Flüssigkeit unter einen beliebigen niederen Druck bringen; die Flüssigkeit destillirt und geht in Dampfform in den Messer. Darauf isolirt man den Dampf vollständig, indem man durch einen leichten Handgriff etwas Quecksilber in die Capillarröhre bringt. Das Gewicht des vollen und des leeren Glaskölbchens giebt die Menge der angewendeten Substanz. Dieses Gewicht lässt sich übrigens auch durch ein weiter unten anzugebendes Verfahren bestimmen."

---

*) *Ann. de Chim. et de Phys. XXIV, Pl. IV. Fig. 3.*

„Der Messer ist so eingerichtet, dass er auf und nieder geschoben werden kann. Auf diese Weise kann man, indem man die Bedingungen des Volumens, der Temperatur und des Druckes variiren lässt, den Dampf studiren und seine Ausdehnungs- und Zusammendrückbarkeitsverhältnisse bestimmen.“

„Wenn der Körper vollständig durch eine passende Flüssigkeit absorbirt wird, so bringt man an den Stahlhahn eine mit dieser Flüssigkeit gefüllte Röhre an und bestimmt die Substanz durch Absorption. Auf diese Weise wurde Methylamin und Aethylamin von Schwefelsäure absorbirt. Nach diesem Verfahren kann man die Dichte absorbirbarer Gase bestimmen, welche nur in kleinen Quantitäten erhalten werden können, denn es ist leicht, sie in dem Messer in den gasförmigen Zustand überzuführen. Eben so lässt sich bei jeder Temperatur der Druck so erhöhen, dass der Dampf flüssig wird, und auf diese Weise seine Spannkraft bestimmen.

Ich erhielt mit dem Methylamin und Aethylamin folgende Resultate:

Tabelle I. Methylamin.

Gew. d. Substanz 0,402; berechnete Dichte 1,0733 = 4 Volumen.

Volumen. Kubikc.		Temperatur.	Druck. Millim.		Dichte.
290,2	—	7,40°	763,56	—	1,0951
230,4	—	7,40°	952,73	—	1,1055
350,0	—	26,91°	683,76	—	1,0840
290,2	—	26,86°	822,09	—	1,0873
230,4	—	26,78°	1029,20	—	1,0935
305,0	—	36,32°	706,19	—	1,0823
290,2	—	36,30°	849,48	—	1,0849
350,0	—	43,41°	723,77	—	1,0800
290,2	—	43,41°	870,32	—	1,0832

Aethylamin.

Gew. d. Substanz 0,627; berechnete Dichte 1,5568 = 4 Volumen.

350,0	—	27,36°	729,91	—	1,5867
290,2	—	37,36°	875,51	—	1,5940
350,0	—	35,93°	753,30	—	1,5803
290,2	—	35,95°	904,19	—	1,5880
230,4	—	35,84°	1128,00	—	1,6027
350,0	—	43,36°	773,04	—	1,5767
290,2	—	43,39°	928,14	—	1,5840
230,4	—	43,97°	1161,10	—	1,5977
350,0	—	48,75°	787,13	—	1,5747
290,2	—	48,98°	946,02	—	1,5813
230,4	—	49,08°	1182,20	—	1,5943
350,0	—	55,23°	803,86	—	1,572
290,2	—	55,28°	966,33	—	1,578
230,4	—	55,13°	1206,25	—	1,591

Tabelle II. Methylamin.

Gewicht der Substanz 0,402.

Volumen.	Kubike.	Temperatur.	Druck.	Millim.	Dichte.
350	--	26,91°	683,76	—	1,0840
—	—	36,32°	706,19	—	1,0823
—	—	43,41°	723,77	—	1,0800
290,2	—	7,40°	763,56	—	1,0951
—	—	26,86°	822,09	—	1,0873
—	—	36,30°	849,48	—	1,0849
—	—	43,41°	870,32	—	1,0832
230,4	—	7,40°	952,73	—	1,1055
—	—	26,78°	1029,20	—	1,0935

Aethylamin.

Gewicht der Substanz 0,627.

350,0	—	27,36°	729,91	—	1,5867
—	—	35,93°	753,30	—	1,5803
—	—	43,36°	773,04	—	1,5767
—	—	48,75°	787,13	—	1,5747
—	—	55,23°	803,86	—	1,5728
290,2	—	27,36°	875,91	—	1,5940
—	—	35,95°	904,19	—	1,5880
—	—	43,39°	928,14	—	1,5840
—	—	48,98°	946,02	—	1,5813
—	—	55,28°	966,33	—	1,5782
230,4	—	35,84°	1128,00	—	1,6027
—	—	43,97°	1161,20	—	1,5977
—	—	49,08°	1182,10	—	1,5943
—	—	55,13°	1206,25	—	1,5917

„Diese beiden Tabellen enthalten dieselben Zahlen aber auf verschiedene Weise gruppirt. In der ersten sind die Versuche in der Ordnung niedergeschrieben, in welcher sie angestellt worden sind. Da die Temperatur constant blieb, wurde der Dampf unter immer kleineren Volumen und unter wachsendem Drucke beobachtet. Man bemerkt, dass die Dichte gleichmässig mit dem Drucke zunimmt.“

„In der zweiten Tabelle sind alle Bestimmungen zusammengestellt, die bei gleichen Volumen, bei wenig verschiedenem Drucke, aber bei verschiedenen Temperaturen vorgenommen wurden. Man findet dabei die wohlbekannte Verminderung der Dichte in dem Maasse als sich die Temperatur steigert.“

„Alle erhaltenen Zahlen sind grösser, als sie nach der Berechnung sein sollten; sie neigen sich aber augenscheinlich gegen dieselbe, wenn man unter den günstigsten Bedingungen arbeitet. Für das Methylamin ist diese Zahl fast erreicht wor-

den, und sie würde ohne Zweifel ganz erreicht worden sein, wenn man die Temperatur hätte hinlänglich steigern und den Druck vermindern können, denn man wird bemerken, dass selbst bei ziemlich niederen Temperaturen die Dämpfe ebenso wie die permanenten Gase durch Verminderung des Druckes auf einen Punkt gebracht werden können, wo das Mariotte'sche Gesetz bei ihnen Giltigkeit hat."

„Eben so ist es auffallend, dass das Aethylamin, welches bei 760 Millim. Barometerstand zwischen 18—19° siedet, bei 27° eine so geringe Dichte zeigt. Nach einigen Versuchen über die Spannkraft des Aethylamindampfe's würde sein Siedepunkt bei 876 Millimeter Barometerstand bei 23° sein; bei 4° unter diesem Punkt wurde die Dichte = 1,5940 gefunden, welche nur um 0,037 von der berechneten Dichte differirt." —

Das Aethylamin riecht ausserordentlich stark nach Ammoniak; seine Kausticität lässt sich mit der des Kalis vergleichen. Ein Tröpfchen der Lösung bringt auf der Zunge einen brennenden Schmerz und eine lebhafte Empfindung hervor. Es bläuet rothes Lackmuspapier und neutralisirt die Säuren eben so vollständig, wie das Ammoniak. Mit chlorwasserstoffsaurem Gase zusammengebracht, verbreitet es sehr dichte weisse Dämpfe. Jeder Tropfen Säure, welchen man in die Flüssigkeit fallen lässt, verursacht ein Zischen.

Nähert man dem Aethylamin einen brennenden Körper, so entzündet es sich und verbrennt mit gelber Flamme.

Mit Wasser mischt sich dasselbe in allen Verhältnissen, erhitzt sich beim Mischen und giebt eine Lösung, die sich von dem gewöhnlichen Ammoniak durch eine gewisse Klebrigkeit unterscheidet. Durch fortgesetztes Sieden wird alles Aethylamin aus dieser Lösung entfernt. Die Aethylaminlösung fällt die Metallsalze, eben so wie dies die Methylaminlösung thut. Es ist fast kein Unterschied zwischen diesen beiden Alkaloïden in Bezug auf die erwähnten Reactionen anzuführen. Ich bemerkte jedoch, dass das Kupferoxydhydrat sich minder leicht in dem Aethylamin als in dem Methylamin löst.

Platinchlorid wird nicht sogleich durch mässig concentrirtes Aethylamin gefällt.

Bemerkenswerth ist die Löslichkeit der Thonerde in Aethylamin. Wenn man eine Alaunlösung mit Aethylamin fällt, so erhält man einen flockigen Niederschlag, der auf Zusatz von

überschüssigem Aethylamin verschwindet, genau so als ob man Kali zugesetzt hätte. Wenn das Aethylamin im Grossen dargestellt werden könnte, was übrigens keineswegs unmöglich ist, so würde dasselbe in vielen Fällen den Chemikern ein sicheres und bequemes Reagens abgeben. Besonders dürfte dasselbe weit vortheilhafter als das Kali zur Trennung der Thonerde und des Eisenoxydes anzuwenden sein, welche mit Hilfe von Kali so unvollständig geschieht.

Das Aethylamin treibt das Ammoniak aus seinen Verbindungen aus. Wenn man überschüssiges Aethylamin mit Chlorammonium mischt und zur Trockne abdampft, so bleibt nur chlorwasserstoffsaures Aethylamin zurück. Wenn man ein Gemenge von überschüssigem Methylamin mit Ammoniak zur Hälfte mit Schwefelsäure sättigt, so enthält der Rückstand schwefelsaures Aethylamin mit nur Spuren von schwefelsaurem Ammoniak. Es lässt sich demnach zur Trennung des Aethylamins vom Ammoniak das von Liebig zuerst bei der Trennung der fetten Säuren in Anwendung gebrachte fractionirte Sättigungsverfahren anwenden. Die Trennung geschieht, wie aus dem Vorstehenden folgt, nicht absolut genau; man kann sich aber vermittelst dieses Verfahrens mindestens Rückstände verschaffen, in welchen nur noch Spuren von Ammoniak enthalten sind. Weiter unten wird ein Verfahren zur Trennung von Ammoniak, Methylamin und Aethylamin beschrieben werden.

Die Zusammensetzung des wasserfreien Aethylamins wird durch die Formel: C_4H_7N
ausgedrückt, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

I. 0,266 Grm. Substanz gaben 0,533 Grm. Kohlensäure und 0,379 Grm. Wasser.

Die Flüssigkeit war in einem kleinen Glaskügelchen enthalten, das mit 0,003 Grm. Wachs verschlossen war. Dieses Wachs musste bei der Verbrennung geben 0,010 Grm. Kohlensäure und 0,005 Grm. Wasser, die von den obigen Zahlen abgezogen werden müssen.

II. 0,239 Grm. Substanz gaben 64,6 Kubikcentimeter Stickstoff bei 13° Temperatur und 755 Millim. Barometerstand.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	Versuch.		Theorie.		
Kohlenstoff	53,61	—	C_4	24	53,33
Wasserstoff	15,60	—	H_7	7	15,55
Stickstoff	—	31,45	N	14	31,12
				45	100,00

Einwirkung der Wärme auf Aethylamin. Einige Grammen Aethylamin wurden langsam verflüchtigt und der Dampf durch ein mit Porcellanstückchen angefülltes Porcellanrohr geleitet. Sobald die Luft aus dem Apparat vertrieben war, wurde das Gas, nach dem Leiten durch eine Waschflasche aufgefangen. Die Waschflasche enthält Wasser, in welchem sich fein zertheiltes Quecksilberoxyd suspendirt befand, damit die bei dieser Operation in reichlicher Menge entstehende Cyanwasserstoffsäure aufgefangen werde. Das mit Wasser gewaschene Gas wurde in mit Quecksilber gefüllten Röhren aufgefangen. Eine eudiometrische Analyse zeigte, dass das Gas ein Gemenge war von Wasserstoff mit einer verhältnissmässig geringen Menge eines kohlenstoffhaltigen Gases, und nur Spuren von Stickstoff enthielt.

Nach beendigter Operation zeigte sich das Waschwasser stark alkalisch. Bei der Destillation mit Kali entwickelte sich eine grosse Menge Ammoniak. Nachdem der Siederückstand durch Filtration von einem feinen grauen Pulver getrennt worden war, setzten sich beim Abdampfen daraus beträchtliche Mengen von Cyanquecksilber ab.

Einwirkung des Chlors auf das Aethylamin. Chlor wirkt sogleich auf eine Aethylaminlösung ein. Die Reaction geht unter Wärmeentwickelung vor sich und ist mit einer geringen Stickstoffentwickelung begleitet. Es bilden sich Bichloräthylamin und chlorwasserstoffsaures Aethylamin, wie aus folgender Gleichung hervorgeht:

$$2C_4H_7N + 3Cl = C_4H_7NClH + C_4 \begin{Bmatrix} H_5 \\ Cl_2 \end{Bmatrix} N.$$

Um das Bichloräthylamin darzustellen, leitete ich gewaschenes Chlorgas in eine ziemlich verdünnte Lösung von Aethylamin, die in einer 3 Centimeter dicken Röhre enthalten war, an welcher sich unten eine Röhre von nur einem Centimeter Durchmesser angeblasen befand. In dem Masse als das Chlor in der Lösung ankám, ward es absorbirt, und wenn man die Flüssigkeit nicht durch Eis abkühlt, so könnte die Wärmeentwickelung eine theilweise Zersetzung des Productes veranlassen. Das Bichloräthylamin, welches sich mit der grössten Leichtigkeit bildet, fällt in grossen Tropfen in der Lösung nieder und sammelt sich in der engen Röhre an, in welcher sich das nun fertige Product der zersetzenden Einwirkung des Chlors entzo-

gen findet. Die Reaction ist vollendet, so wie das Chlor nicht mehr absorbirt wird. Man findet dann in drei neuen Röhren eine gelbe, helle Flüssigkeit, in welcher sich oft viele Krystalle befinden, die ohne Zweifel durch überschüssiges Chlor entstanden sind. Um diese Flüssigkeit zu reinigen, schüttelt man dieselbe mit etwas Wasser und rectificirt sie über Chlorcalcium.

Im reinen Zustande erscheint das Product als hellgelbe, sehr bewegliche Flüssigkeit, die durchdringend riecht und dabei zu Thränen und zum Husten reizt. Sie siedet bei 91°, destillirt leicht über und condensirt sich zu einer hellen Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Tagen oft kleine farblose Blättchen ausscheiden. Wird der Dampf in einer Röhre überhitzt, so dedonirt derselbe, ohne jedoch die Röhre zu zersprengen. Durch überschüssiges Chlor wird das zweifach gechlorte Aethylamin in eine feste, in kleine Schuppen krystallisirende Verbindung verwandelt.

Flüssiges Ammoniak zersetzt es und löst es allmählich auf. Aetzkali zersetzt es langsam, es bildet sich Chlorkalium, essigsaures Kali und Ammoniak. Zu gleicher Zeit entwickelt sich eine kleine Menge gechlortes Gas, das nicht chlorwasserstoffsaurer Aether ist, und einige Tröpfchen einer ölartigen, sehr unangenehm riechenden Flüssigkeit, deren Geruch in einiger Beziehung an den des Cyanäthers erinnert. Diese beiden letzteren Producte sind jedenfalls das Resultat einer secundären Zersetzung. Die Hauptreaction wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_4H_5Cl_2N + 3KO + HO = KOC_4H_3O_3 + NH_3 + 2KCl.$$

Die Bildung von Essigsäure in diesem Falle, die Umwandlung der organischen Basen in Säuren, welche beide von den entsprechenden Säuren abstammen, scheint mir der Beachtung werth zu sein. Ich habe übrigens die Bildung der Säure durch die Analyse bestätigt. Nachdem ich den Rückstand der Reaction mit Schwefelsäure übersättigt und destillirt hatte, behandelte ich die destillirte Flüssigkeit, welche Essigsäure und Chlorwasserstoffsäure enthielt, mit überschüssigem Bleioxydhydrat. Die filtrirte Flüssigkeit, welche nun essigsaures Bleioxyd enthielt, wurde mit Schwefelsäure zersetzt und von Neuem destillirt. Das Destillat wurde mit Silberoxyd gekocht und die

Flüssigkeit filtrirt. Nach dem Erkalten schied sich essigsaures Silberoxyd in reichlicher Menge aus*).

0,472 Grm. dieses essigsauren Silberoxydes hinterliessen nach dem Glühen 0,304 Grm. metallisches Silber, entsprechend 64,4 p. C. Silber; die Berechnung erfordert 64,66 p. C. Ich muss bemerken, dass während des Sättigens der Essigsäure mit Silberoxyd, ein kleiner Theil des letzteren reducirt wurde. Es könnte sich demnach ausser der Essigsäure eine kleine Quantität Ameisensäure gebildet haben.

Das Bichloräthylamin gab bei der Analyse folgende Resultate.

I. 0,344 Grm. Substanz gaben 0,2665 Grm. Kohlensäure und 0,140 Grm. Wasser.

II. 0,281 Grm. Substanz gaben 0,710 Grm. Chlorsilber.

III. 0,281 Grm. Substanz von einem andern Präparat herrührend gaben 0,705 Grm. Chlorsilber.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	Versuch.			Theorie.		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	21,12	—	—	C_4	24	21,05
Wasserstoff	4,51	—	—	H_5	5	4,38
Chlor	—	62,07	62,50	Cl_2	71	62,28
Stickstoff	—	—	—	N	14	12,29
					114	100,00.

---

*) Wenn die anderen Chlorverbindungen der Basen dem Bichloräthylamin ähnlich constituirt sind, so giebt uns die Einwirkung des Kalis auf diese Verbindungen ein Mittel an die Hand, auf künstlichem Wege eine Reihe bis jetzt unbekannter Säuren darzustellen. So müsste sich das Bichloranilin zersetzen in Chlorkalium, Ammoniak und die Säure $C_{12}H_4O_4$, welche mit der Benzoësäure homolog ist:

$$C_{12}H_5Cl_2N + 3KO + HO = KO, C_{12}H_3O_3 + NH_3 + 2KCl.$$

Ich muss jedoch bemerken, dass das Bichloranilin jedenfalls anders als das Bichloräthylamin constituirt ist. Das Bichloranilin ist eine Base, und das Bichloräthylamin ist völlig neutral, so dass die Constitution dieser beiden Substanzen wahrscheinlich durch die beiden folgenden Formeln ausgedrückt werden kann:

$$\underbrace{C_4H_5Cl_2N = \left.\begin{cases} Cl \\ Cl \\ C_4H_5 \end{cases}\right\} N}_{\text{Bichloräthylamin.}} \quad C_{12}H_5Cl_2N = \left.\begin{cases} H \\ H \\ C_2\,(_1H_2Cl_2) \end{cases}\right\} N$$

Nach diesen Analysen wird die Zusammensetzung des Bichloräthylamins ausgedrückt durch

$$C_4H_5Cl_2N.$$

Hofmann hat in seiner höchst interessanten Arbeit über die chlorhaltigen Verbindungen des Anilins gezeigt, dass der basische Charakter des Anilins in dem Masse abnimmt, als die Zahl der Aequivalente des Chlors in der Verbindung zunimmt. Das Bichloranilin und das Trichloranilin sind noch Basen, obgleich die basischen Eigenschaften dieser Verbindungen minder hervortretend sind, als die des Anilins. Bei dem Bichloräthylamin dagegen sind die so stark hervortretenden basischen Eigenschaften des Aethylamins vollständig durch das Eintreten von zwei Aequivalenten Chlor vernichtet worden. Man kann deshalb annehmen, dass in dem Bichloräthylamin das Chlor zwei Aequivalente des basischen Wasserstoffs des Ammoniaks ersetzt hat, während das Molekül, welches das dritte Aequivalent Wasserstoff im Ammoniak ersetzt, unversehrt geblieben ist.

Einwirkung des Broms auf das Aethylamin. Wenn man eine concentrirte Lösung von Aethylamin mit Brom behandelt, so bemerkt man eine sehr lebhafte, von Wärmeentwickelung begleitete Reaction. Um diese Reaction zu mässigen, ist es anzurathen, das Brom in kleinen Quantitäten zuzusetzen und die Aethylaminlösung mit Eis abzukühlen. Jeder Tropfen Brom, der in die Flüssigkeit fällt verursacht auf der Oberfläche die Bildung dicker weisser Wolken, nach einigen Augenblicken entfärbt sich der zu Boden gesunkene Bromtropfen, verändert sich und verschwindet endlich. Ohne Zweifel bildet sich ein der Chlorverbindung ähnliches Substitutionsproduct; diese Verbindung löst sich aber in der zu gleicher Zeit entstandenen concentrirten Lösung von bromwasserstoffsaurem Aethylamin. Wenn die Reaction beendigt ist, was man daran erkennt, dass Brom in der orangegelb gefärbten, neutralen Flüssigkeit nicht mehr entfärbt wird, findet man am Boden der wässrigen Flüssigkeit eine kleine Quantität einer gefärbten öläbnlichen Flüssigkeit, welche wahrscheinlich Bibromäthylamin ist. Der grösste Theil dieser Substanz bleibt in der wässerigen Flüssigkeit. Man kann dieselbe daraus gewinnen, indem man die Flüssigkeit mit Aether schüttelt und die ätherische Lösung verdampfen lässt. Man erhält auf diese Weise eine orangegelb gefärbte Flüssigkeit, welche

beim Schütteln mit einer schwachen Aetzkalilösung eine kleine Menge überschüssigen Broms verliert und dadurch farblos wird. Diese Flüssigkeit ist schwerer als Wasser und von stechendem Geruch, der an den der Chlorverbindung erinnert. Ich habe keine Analyse derselben angestellt.

Einwirkung des Jods auf Aethylamin. Jod wirkt unmittelbar auf eine Aethylaminlösung unter Wärmeentwickelung ein und verwandelt sich in eine sehr dicke, dunkle, blauschwarz gefärbte Flüssigkeit. Zu gleicher Zeit bildet sich jodwasserstoffsaures Aethylamin. Aus der Bildung dieses Salzes, so wie aus den folgenden Analysen geht hervor, dass das Jod in der That das Aethylamin zersetzt und Wasserstoff vertreten hat. Diese Reaction giebt zu der Bildung eines jodhaltigen Körpers Veranlassung, dessen physikalische und chemische Eigenschaften bedeutend von den durch Substitution erhaltenen chlorhaltigen Körpern abweichen. Bei der Destillation entwickelt sich daraus Jod. Wenn man die Temperatur steigert, so geht sogleich eine dunkelbraune Flüssigkeit über und es bleibt ein Kohlerückstand. Alkohol und Aether lösen diese Verbindung auf. Aetzkali zersetzt sie nicht sogleich, wodurch bewiesen wird, dass das Chlor substituirend in die Verbindung eingetreten ist; nach Verlauf eines Tages ist jedoch die Zersetzung vollständig vor sich gegangen. Es bildet sich Jodkalium, etwas jodsaures Kali und eine ziemlich bedeutende Menge eines gelben krystallinischen Körpers, der sich wenig in Wasser, leicht in Alkohol löst, aus der letzteren Lösung nicht krystallinisch erhalten werden kann. Diese jodhaltige Substanz, von welcher ich mehrere Analysen angestellt habe, zeigt keine bestimmte Zusammensetzung. Ich halte diesen Körper für ein Gemenge und nicht für die dem Jodoform homologe Verbindung:

$$C_4(H_3J_3).$$

Das Bijodäthylamin gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,523 Grm. Substanz gaben 0,159 Grm. Kohlensäure und 0,096 Grm. Wasser.

II. 0,749 Grm. Substanz gaben 0,217 Grm. Kohlensäure und 0,134 Grm. Wasser.

III. 0,9365 Grm. Substanz gaben 0,286 Grm. Kohlensäure und 0,152 Grm. Wasser.

IV. 0,599 Grm. Substanz gaben nach dem Zersetzen mit Kalk 0,961 Grm. Jodsilber.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	Versuch.				Berechnung.		
	I.	II.	III.	IV.			
Kohlenstoff	8,28	7,90	8,33	—	C_4	24	8,13
Wasserstoff	2,03	1,98	1,80	—	H_5	5	1,69
Jod	—	—	—	86,38	J_2	252	85,42
Stickstoff	—	—	—	—	N	14	4,76
						295	100,00.

Jedenfalls würden diese Analysen genauer geworden sein, wenn ich ein Mittel gehabt hätte, das Bijodäthylamin zu reinigen; ich glaube jedoch, dass sie die Annahme der Formel

$$C_3H_5J_2N$$

rechtfertigen werden.

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin. Um dieses Salz darzustellen, kann man den Cyanursäureäther in einem Apparate, der dem zur Darstellung des chlorwasserstoffsauren Methylamins angewendeten ähnlich ist, zersetzen; einfacher ist es aber den cyansauren Aether durch Kali zu zersetzen. Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur sogleich unter beträchtlicher Wärmeentwickelung vor sich. Es ist zweckmässig, sich zu diesem Versuche eines Glases mit eingeriebenem Stöpsel zu bedienen, dessen Stöpsel befestigt ist und welches gut abgekühlt wird. Durch ein- bis zweimaliges Umschütteln wird die Reaction beschleunigt. Nach Verlauf von fünf Minuten ist der Cyansäureäther verschwunden und man findet in der alkalisch reagirenden Flüssigkeit nur kohlensaures Kali und Aethylamin. Zur Trennung beider lässt man die Flüssigkeit in einem Ballon sieden, der mit einem rechtwinklig gebogenen Rohr versehen ist, und leitet die Aethylamindämpfe in ein Glas, das eine kleine Menge kaltes Wasser enthält. Nachdem die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt worden ist, dampft man zur Trockne ab und löst den Rückstand in absolutem, siedendem Alkohol. Beim Erkalten der alkoholischen Lösung scheidet sich das chlorwasserstoffsaure Aethylamin in Gestalt breiter Blättchen ab.

Die im leeren Raume vollständig von aller Feuchtigkeit befreiten Krystalle von chlorwasserstoffsaurem Aethylamin, fangen bei 76° an zu schmelzen und sind bei 80° vollständig geschmol-

sen. Beim Erkalten gesteht das Salz zu einer krystallinischen, halb durchscheinenden und zersprungenen Masse.

Wenn man chlorwasserstoffsaures Aethylamin bei höherer Temperatur erhitzt, so giebt es Dämpfe von sich und fängt zwischen 315 und 320° an zu sieden. Nach dem Erkalten erstarrt es zu einer milchweissen Masse, in der nichts krystallinisches mehr zu bemerken ist. Bemerkenswerth ist es, dass das so veränderte Salz erst bei einer sehr hohen Temperatur schmilzt. Die enge und an beiden Enden geschlossene Röhre, welche die bei 80° geschmolzenen Krystalle enthielt, wurde einige Minuten lang in ein Bad von siedendem Oele getaucht. Beim Erkalten stand das geschmolzene Salz zu einer milchweissen Masse, die von Neuem im Oelbade erhitzt wurde. Bei 260° fing das Schmelzen des veränderten Salzes erst an einigen Punkten an.

Das chlorwasserstoffsaure Aethylamin ist ein sehr zerfliessliches Salz; aus seiner wässerigen Lösung setzen sich an einigen Stellen schöne Prismen ab. Beim Behandeln mit Kaliumamalgam entwickelt sich Wasserstoff und es löst sich Aethylamin auf. Die Zusammensetzung dieser Verbindung wird durch die Formel

$$C_4H_7N, ClH$$

ausgedrückt.

Die Analysen ergaben:

I. 0,394 Grm. gaben 0,353 Grm. Wasser und 0,418 Grm. Kohlensäure.

II. 0,311 Grm. gaben 0,548 Grm. Chlorsilber.

III. 0,3695 Grm. gaben 0,400 Grm. Kohlensäure und 0,3325 Grm Wasser.

	Versuch.		Theorie.		
	I.	II.			
Kohlenstoff	28,93	29,52	C_4	24,0	29,44
Wasserstoff	9,94	9,99	H_8	8,0	9,81
Chlor	43,58	—	Cl	35,5	43,55
Stickstoff	—	—	N	14,0	17,20
				81,5	100,00

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin-Platin. Man stellt dieses Doppelsalz dar, indem man concentrirte Lösungen von Platinchlorid und chlorwasserstoffsaurem Aethylamin mischt und Alkohol zusetzt. Der dadurch entstehende gelbe Niederschlag wird ausgepresst und in siedendem Wasser gelöst. Beim Er-

kalten der Lösung scheidet sich das Doppelsalz in schönen dunkel orangegelben Tafeln aus:

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resultate:

I. 0,382 Grm. Substanz gaben 0,149 Grm. Platin.

II. 0,6585 Grm. Substanz gaben 0,197 Grm. Wasser und 0,229 Grm. Kohlensäure.

III. 0,3005 Grm. Substanz mit Kalk zersetzt gaben 0,510 Grm. Chlorsilber.

IV. 0,498 Grm. Substanz gaben 0,195 Grm. Platin.

V. 0,459 Grm. Substanz gaben 0,1795 Grm. Platin.

VI. 0,606 Grm. Substanz gaben 1,045 Grm. Chlorsilber.

VII. 0,8595 Grm. Substanz gaben 42,6 Kubikcentimeter Stickstoff bei 18° Temperatur und 753 Millimetern Barometerstand.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	Versuch.			Berechnung.		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	9,48	—	—	C_4	24,0	9,55
Wasserstoff	3,31	—	—	H_8	8,0	3,18
Chlor	42,65	—	—	Cl_3	106,5	42,41
Platin	39,00	39,15	39,10	Pt	98,6	39,26
Stickstoff	—	—	—	N	14,0	5,60
					251,1	100,0.

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin-Quecksilber. Man erhält diese Verbindung, indem man gleiche Aequivalente von Quecksilberchlorid und chlorwasserstoffsaurem Aethylamin mit einander mengt. Sie krystallisirt leichter als die entsprechende Methylaminverbindung; sie bildet aber keine so grossen Krystalle. Aus ihrer alkoholischen Lösung scheidet sie sich in kleinen weissen Blättchen ab.

Dieses Salz gab mir bei der Analyse folgende Resultate:

	Versuch.	Berechnung.		
Kohlenstoff	11,01	C_4	24	11,01
Wasserstoff	3,88	H_8	8	3,67
Chlor	32,71	Cl_2	71	32,56
Quecksilber	—	Hg	101	46,33
Stickstoff	—	N	14	4,43
			218	100,00.

Diese Zahlen führen zu der Formel:

$$C_4H_7N, ClH + HgCl.$$

Chlorwasserstoffsaures Aethylamin-Gold. Dieses Doppelsalz wird wie das Vorstehende dargestellt und bildet sehr schöne prismatische Krystalle, die goldgelb sind und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auflösen. Es enthält:

$C_4H_7N, ClH + AuCl_3$

I. 0,695 Grm. Substanz gaben 0,158 Grm. Kohlensäure und 0,149 Grm. Wasser.

II. 0,359 Grm. Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,1845 Grm. Gold.

III. 0,2995 Grm. Substanz mit Kalk zersetzt gaben 0,446 Grm. Chlorsilber.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	Versuch.	Theorie.		
Kohlenstoff	6,21	C_4	24	6,20
Wasserstoff	2,38	H_8	8	2,06
Chlor	36,83	Cl_4	142	36,69
Gold	51,39	Au	199	51,42
Stickstoff	—	N	14	3,63
			387	100,00.

Kohlensaures Aethylamin. Um dieses Salz darzustellen mengte ich geschmolzenes und trocknes chlorwasserstoffsaures Aethylamin sorgfältig mit überschüssigem getrockneten kohlensauren Natron und destillirte das Gemenge aus einer kleinen Retorte. Es entwickelten sich anfänglich weisse Dämpfe, die sich zu einem weissen Pulver verdichteten, darauf bildeten sich Streifen von Flüssigkeit, die sich in dem Halse der Retorte condensirten und in dem Ballon zu einer krystallinischen Masse erstarrten, welche mit einer dicken Flüssigkeit getränkt war. Ich presste diese Masse zwischen Fliesspapier aus und analysirte sie darauf. Die erhaltenen Resultate stimmen aber keineswegs mit der Formel:

$$C_4H_7N, CO_2, HO.$$

Ich erhielt einen Ueberschuss von Kohlenstoff und einen Ueberschuss von Wasserstoff, was mir anzudeuten scheint, dass die Zusammensetzung dieses Salzes nicht bestimmt ist und dass sie weniger Kohlensäure enthält, als sie nach der vorstehenden Formel enthalten müsste.

Das kohlensaure Aethylamin reagirt stark alkalisch. Sein Geruch ist ammoniakalisch und verbreitet schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe, welche rothes Lackmuspapier bläuen; es ist sehr zerfliesslich und löst kohlensaures Kupferoxyd und kohlensaures Zinkoxydhydrat auf.

Wasserfreies kohlensaures Aethylamin. Zur Darstellung dieses Salzes leitete ich einen Strom trocknes Kohlensäuregas in einen mit wasserfreiem Aethylamin angefüllten Ballon, der

mit einem Frostgemisch umgeben war. Die Kohlensäure wurde absorbirt und die Flüssigkeit verwandelte sich in eine schneeweisse, pulverförmige Masse. Diese Substanz löst sich in Wasser. Die Lösung wird nicht sogleich durch Chlorbaryum gefällt. Der Niederschlag entsteht erst nach einiger Zeit oder beim Erwärmen.

Die Zusammensetzung dieser Substanz wird durch die Formel

$$C_4H_7N, CO_2$$

ausgedrückt.

I. 0,3595 Grm. Substanz gaben 0,585 Grm. Kohlensäure und 0,345 Grm. Wasser.

Diess giebt in 100 Theilen:

	Versuch.	Berechnung.		
Kohlenstoff	44,37	C_5	30	44,77
Wasserstoff	10,65	H_7	7	10,44
Stickstoff	—	N	14	20,89
Sauerstoff	—	O_2	16	23,90
			67	100,00.

Aethylaminsulfhydrat. Es lassen sich leicht Krystalle dieses Salzes erhalten, wenn man Schwefelwasserstoff in einen Ballon leitet, der wasserfreies Aethylamin enthält und mit Eis umgeben ist. Die inneren Wände des Ballons überziehen sich mit farblosen Krystallen.

Das Aethylaminsulfhydrat ist ein sehr leicht schmelzbares und flüchtiges Salz. Beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Salz von Neuem zu schönen Krystallen, die schiefe Prismen mit rechtwinkliger Base und vierflächiger Zuspitzung zu sein scheinen.

Der Dampf dieses Salzes ist entzündlich.

An der Luft färbt sich diese Verbindung gelb, zieht Feuchtigkeit an und verwandelt sich in gelbe Tröpfchen. Ihre Lösung löst Schwefelantimonhydrat auf und bildet eine farblose Flüssigkeit, aus welcher sich beim Abdampfen ein orangegelbes Pulver ausscheidet.

Schwefelsaures Aethylamin. Zerfliessliches, nicht krystallisirbares, in Alkohol sehr lösliches Salz, das im leeren Raume zu einer durchscheinenden Masse von gummiähnlichem Ansehn eintrocknet.

Die Löslichkeit dieses Salzes in Alkohol gestattet das Methylamin vom Aethylamin zu trennen. Angenommen, man habe ein Gemenge von Ammoniak, Methylamin und Aethylamin, so kann man behufs der Trennung dieser drei Basen die Flüssigkeit mit Chlorwasserstoffsäure sättigen, zur Trockne abdampfen und den Rückstand mit absolutem Alkohol behandeln. Es bleibt fast

aller Salmiak zurück, während sich die beiden andern chlorwasserstoffsauren Salze lösen.

Nachdem man beide in Sulfate verwandelt hat, behandelt man von Neuem mit Alkohol, worin sich nun das schwefelsaure Aethylamin löst.

Salpetersaures Aethylamin. Dieses Salz ist leicht durch Sättigen von Aethylamin mit Salpetersäure zu erhalten. Aus der im Wasserbade abgedampften Lösung setzten sich zuweilen Krystalle in Form leichter und sehr zerfliesslicher Schuppen ab, welche die syrupartige Flüssigkeit, in deren Mitte sie sich gebildet haben, völlig anzufüllen scheinen. Die Menge der Salze war aber in der That so unbedeutend, dass sie zu einer Analyse nicht hinreichte. Aus der von den Krystallen abgegossenen Flüssigkeit schieden sich keine Krystalle mehr ab.

Ich studirte die Einwirkung der Wärme auf das salpetersaure Aethylamin. Wenn man die obenerwähnte syrupartige, farblose Flüssigkeit erhitzt, so zersetzt sie sich, färbt sich und entwickelt fortwährend Gas. Hat die Zersetzung einmal begonnen, so setzt sie sich fort, ohne dass weitere Erwärmung nöthig wäre. Es kommt selbst ein Punkt, wo man die Zersetzung kaum bewältigen kann, wo aus der dunkelgefärbten Flüssigkeit Ströme von Gasen und von dicken rothen Dämpfen emporsteigen. Was in der Retorte zurückbleibt, ist eine braune Masse, die, wenn man die Destillation zu Ende führt, Kohle hinterlässt. In der Vorlage findet sich eine braune wässrige Flüssigkeit, auf welcher einige Oeltröpfchen von eigenthümlichem, unangenehmen Geruch schwimmen. Die dabei sich entwickelnden Gase sind entzündlich und brennen mit blassgelber Flamme, was die Gegenwart eines stickstoffhaltigen Körpers anzeigt.

Einwirkung des Aethylamin auf Platinchlorür. Das Aethylamin wirkt sogleich auf Platinchlorür unter bedeutender Wärmeentwickelung ein. Anfänglich erhält man eine Verbindung beider Körper, welche dem grünen Magnus'schen Salze entspricht und ein rehfarbnes, in Wasser unlösliches Pulver bildet. Die Zusammensetzung dieser Substanz wird durch folgende Formel repräsentirt:

$$Pt_2Cl_2,2C_4H_7N$$

wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

I. 0,280 *Grm. Substanz* gaben 0,1533 Grm. Platin.

II. 0,469 Grm. Substanz gaben 0,2324 Grm. Kohlensäure und 0,107 Gr. Wasser.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	Versuch		Theorie	
Kohlenstoff	13,51	C_8	48,0	13,40
Wasserstoff	4,02	H_{14}	14,0	3,90
Platin	54,75	Pt_2	197,0	55,05
Stickstoff	—	N_2	28,0	7,81
Chlor	—	Cl_2	71,0	19,84
			358,2	100,00

Um aus dem Aethylamin die dem Reiset'schen Salze entsprechende Verbindung darzustellen, muss man die vorstehende Verbindung mit überschüssigem Aethylamin erhitzen. Um kein Aethylamin zu verlieren, ist es anzurathen, diese Operation in einem vor der Lampe zugeblasenen Kolben vorzunehmen und denselben in ein Wasserbad zu stellen. Nach einiger Zeit löst sich das rehfarbene Pulver auf, bisweilen ganz und gar, bisweilen einen schwarzen Rückstand hinterlassend, welcher beim Erhitzen detonirt und wahrscheinlich dem Knallplatin entspricht.

Die filtrirte und abgedampfte Lösung giebt prächtige farblose prismatische Krystalle, die ziemlich löslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol sind und aus dem chlorwasserstoffsauren Salz einer neuen Base bestehen, welche letztere Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Platin enthält.

Ich habe diese Verbindung mehrfach analysirt, ohne jedoch Resultate zu erhalten, die vollkommen mit einer Formel übereingestimmt hätten. Es folgen hier einige dieser Analysen:

I. 0,4195 Grm. Substanz gaben 0,279 Grm. Wasser und 0,311 Grm. Kohlensäure.

II. 0,373 Grm. Substanz gaben 0,276 Grm. Kohlensäure und 0,2365 Grm. Wasser.

III. 0,364 Grm. dreimal aus absolutem Alkohol umkrystallisirte Substanz gaben 0,1465 Grm. Platin.

IV. 0,241 Grm. Substanz gaben 0,097 Grm. Platin.

V. 0,350 Grm. Substanz gaben 0,141 Grm. Platin.

VI. 0,296 Grm. Substanz gaben 0,173 Grm. Chlorsilber.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	Versuch.					
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Kohlenstoff	20,2	20,1	—	—	—	—
Wasserstoff	7,3	7,0	—	—	—	—
Platin	—	—	40,2	40,2	40,3	—
Chlor	—	—	—	—	—	14,4
Stickstoff	—	—	—	—	—	—
Sauerstoff	—	—	—	—	—	—

Die Formel:
ordert:

$C_8H_{16}PtClNO_2$

C_8	48,0	19,82
H_{16}	16,0	6,61
Pt	98,6	40,72
Cl	35,5	14,66
N	28,0	11,56
O_2	16,0	6,63
	242,1	100,00

Die Analysen gaben also einen geringen Ueberschuss von hlenstoff und Wasserstoff und nicht genug Platin, um mit gender Formel in Einklang gebracht werden zu können:

$$\left\{\begin{matrix} C_4H_7 \quad N \\ C_4\left\{\begin{matrix}H_6\\Pt\end{matrix}\right\}N \end{matrix}\right\} ClH + 2HO$$

Um alle Zweifel hinsichtlich der wahren Zusammensetzung r Platinbase, deren chlorwasserstoffsaures Salz ich dargestellt be, zu heben, versuchte ich, einen Theil dieses Salzes in lfat umzuwandeln. Zu diesem Zweck zersetzte ich dasselbe t schwefelsaurem Silberoxyd, schied das Chlorsilber vertelst eines Filters ab und erhielt durch Abdampfen der issigkeit das schwefelsaure Salz der Platinbase in farblosen d ziemlich grossen Krystallen. Zur Reinigung löste ich dielben in reinem Wasser und fällte die Lösung mit absolutem kohol. Der so erhaltene vollkommen weisse Niederschlag ırde analysirt.

I. 0,4153 Grm. Substanz gaben 0,3065 Grm. Kohlensäure d 0,226 Grm. Wasser.

II. 0,419 Grm. Substanz gaben 0,1735 Grm. Platin.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	Versuch.		Theorie.	
Kohlenstoff	20,12	C_8	48,0	20,22
Wasserstoff	6,04	H_{13}	13,0	5,97
Platin	31,40	Pt	98,6	41,67
Stickstoff	—	N_2	28,0	11,83
Schwefelsäure	—	SHO_4	49,0	20,31
			236,6	100,00

und Kobalt ersetzt, so erhält man gepaarte Basen, welche denen von Reiset durchaus analog sind. Das Blauwasser (*Eau celeste*) *) enthält gewiss:

$$\left\{\begin{matrix} NH_3 \\ N\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cu \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}$$

d. h. eine Base, die im freien Zustande wenig stabil ist, mit den Säuren aber bestimmte Verbindungen bildet. Das schwefelsaure Cupramin enthält:

$$\left\{\begin{matrix} NH_3 \\ N\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cu \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\} SHO_4$$

Oxalsaures Aethylamin. Man stellt dieses Salz direct durch Sättigen von Aethylamin mit Oxalsäure dar. Durch Abdampfen der Lösung erhält man gerade rhombische Säulen.

Diese Krystalle geben bei der Analyse folgende Resultate:

I. 0,3215 Grm. Substanz gaben 0,475 Grm. Kohlensäure und 0,265 Grm. Wasser.

II. 0,338 Grm. Substanz gaben 46,2 Kubikcentimeter Stickstoff bei 20° Temperatur und 764,5 Millimeter Barometerstand.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	Versuch.	Theorie.		
Kohlenstoff	40,28	C_8	36	40,00
Wasserstoff	9,01	H_8	8	8,88
Stickstoff	15,58	N	14	15,55
Sauerstoff	—	O_4	32	35,57
			90	100,00

und führen zu der Formel:

$$C_4H_7N, C_2HO_4.$$

Wenn man oxalsaures Aethylamin erhitzt, so zersetzt es sich leicht, verliert zwei Aequivalente Wasser und verwandelt sich in Aethyloxamid. Folgende Gleichung giebt von dieser durch ihre Vollständigkeit ausgezeichneten Reaction Rechenschaft.

$$\underbrace{C_6H_8NO_4}_{\text{Oxalsaures Aethylamin.}} = \underbrace{C_6H_6NO_2}_{\text{Aethyloxamid.}} + 2HO$$

*) Das Blauwasser (*Aqua caerulea s. celestis*) wird nach den Pharmacopöeen durch Digestion von essigsaurem Kupferoxyd, Chlorammonium und Kalkwasser und nachheriges Filtriren dargestellt.

D. Uebers.

Wenn man oxalsaures Aethylamin mit überschüssiger Oxalsäure mengt und das Gemenge im Oelbade bei 180° erhitzt, so bildet sich, wie ich mich überzeugt habe, eine kleine Menge *Aethyloxaminsäure*.

Aethyloxamid. Man stellt diese Verbindung leicht dar, indem man Aethylamin auf Oxaläther einwirken lässt. Es bildet sich Alkohol und es setzt sich Aethyloxamid ab, wie aus folgender Gleichung zu ersehen ist:

$$\underbrace{C_4H_5O, C_2O_3}_{\text{Oxaläther.}} + \underbrace{C_4H_7N}_{\text{Aethylamin.}} = \underbrace{C_4H_6O_2}_{\text{Alkohol.}} + \underbrace{C_2O_2, C_4H_6N}_{\text{Aethyloxamid.}}$$

Das Aethyloxamid unterscheidet sich von dem Oxamid durch grössere Löslichkeit im Wasser und Alkohol. Aus dem Wasser scheidet es sich in schönen Nadeln aus. Es ist flüchtig und setzt sich auf der Oberfläche kalter Körper in Gestalt kleiner Krystalle ab. Kali zersetzt es in Oxalsäure und Aethylamin. Wasserfreie Phosphorsäure verkohlt es.

Die Zusammensetzung des Aethyloxamides wird durch folgende Formel ausgedrückt:

$$C_6H_6NO_2$$

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2895 Grm. Substanz gaben 0,529 Grm. Kohlensäure und 0,223 Grm. Wasser.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	Versuch.	Theorie.		
Kohlenstoff	49,83	C_6	36	50,00
Wasserstoff	8,55	H_6	6	8,33
Stickstoff	—	N	14	19,44
Sauerstoff	—	O_2	16	22,23
			72	100,00.

Essigsaures Aethylamin. Wenn man Aethylamindämpfe in einen Ballon leitet, der krystallisirbare Essigsäure enthält und in einem Frostgemisch steht, so erhält man eine blendend weisse, sehr zerfliessliche krystallinische Masse, welche aus essigsaurem Aethylamin besteht. Wasserfreie Phosphorsäure wirkt heftig auf dieses Salz ein und verkohlt es, ohne eine dem *Acetonitril* entsprechende Verbindung zu geben.

Aethylacetamid. Essigsäure löst sich leicht in einer wässerigen Lösung von Aethylamin. Die anfänglich im Wasserbade, darauf im leeren Raume abgedampfte Lösung, concentrirt sich nach und nach zu einer syrupdicken Flüssigkeit, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden kann. Es ist diess das Aethylacetamid. Dieser Körper unterscheidet sich von dem Acetamid durch seinen flüssigen Zustand und durch seine Flüchtigkeit. Er beginnt bei 200° zu sieden und geht fast unverändert über. Aetzkali zersetzt das Aethylacetamid in Aethylamin und Essigsäure. Wasserfreie Phosphorsäure verkohlt es. Nach seiner Bildungsweise und nach der Art der Zersetzung durch Kali ist es nach folgender Formel zusammengesetzt:

$$C_8H_9NO_2 = C_4H_3O_2,\ N\left\{\begin{matrix} H_2 \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$$

Amylamin.

Diese Base bildet sich bei der Einwirkung von Kali auf cyansaures und cyanursaures Amyloxyd.

Um sie rein darzustellen, zersetzt man das chlorwasserstoffsaure Amylamin mit Kalk in einem Destillirapparate, und rectificirt sie darauf über Aetzkali oder Aetzbaryt.

Das reine Amylamin ist eine leichtbewegliche vollkommen wasserhelle Flüssigkeit, deren Geruch zugleich an den des Ammoniaks und der Amylverbindungen erinnert. Das Amylamin ist ausserordentlich ätzend. Bei 18° beträgt sein specifisches Gewicht 0,7503. Es siedet bei 95°. Wird es in die Nähe eines brennenden Körpers gebracht, so entzündet es sich und brennt mit leuchtender Flamme. Aus der Luft zieht es Kohlensäure an und die Wände des Gefässes, in welchem man das Amylamin aufbewahrt, überziehen sich mit einem krystallinischen Ueberzuge von kohlensaurem Amylamin.

Sie mengt sich mit Wasser in allen Verhältnissen. Die so erhaltene Lösung fällt fast alle Metallsalze, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Reactionen des Amylamin.

Salze der (des)	*Niederschlag.*	*Farbe.*	*Mit überschüssigem Amylamin.*
Talkerde	Niederschlag	Weiss	Unlöslich
Thonerde	Flockiger N.	Weiss	Löslich
Chromoxydes	N.	Grün	Unlöslich
Eisenoxydes	N.	Gelbbraun	Unlöslich
Urans	Flockiger N.	Zeisiggrün	Unlöslich
Nickeloxyduls	N.	Aepfelgrün	Unlöslich
Kobaltoxyduls	N.	—	Unlöslich
Zinkoxydes	Gallertartig. N.	Weiss	Unlöslich
Manganoxydul	N.	Weiss, a. d. Luft sich bräunend	Unlöslich
Kupferoxydes	N.	Bläulichweiss	Löslich zu ein. blauen Flüssigkeit.
Silberoxydes	Flockiger N.	Hellbraun	Im Ueberschuss löslich
Salp. Quecksilberoxyduls	N.	Schwarzbraun	Unlöslich
Quecksilberchlorids	N.	Weiss	Unlöslich
essigs. Bleioxydes	Kein N.	Weiss	Unlöslich
salpeters. Bleioxydes	N.	Weiss	Unlöslich
Cadmiumoxydes	N.	Weiss	Unlöslich
Wismuthoxydes	N.	Weiss	Unlöslich
Zinnchlorür	N.	Weiss	Unlöslich
Antimonchlorür	N.	Weiss	Unlöslich
Goldchlorid	N. der an den Wänden d. Gefässes anhaftet	Gelbbraun	Im gross. Ueberschuss, bes. beim Erwärmen löslich
Platinchlorid	N. aus Schuppchen bestehend.	Hellgelb	Im Wasser löslich.

Die Zusammensetzung des Amylamin wird durch die Formel:

$$C_{10}H_{13}N$$

ausgedrückt, wie folgende Analysen zeigen:

0,313 Grm. Substanz gaben 0,7865 Grm. Kohlensäure und 0,424 Grm. Wasser.

Diese Zahlen gaben in 100 Theilen:

	Versuch.	Theorie.		
Kohlenstoff	68,52	C_{10}	60	68,96
Wasserstoff	15,03	H_{13}	13	14,94
Stickstoff	—	N	14	16,20
			87	100,00.

Chlorwasserstoffsaures Amylamin. Um dieses Salz darzustellen, destillirt man das Product der Destillation des cyansauren Kalis, und des amylschwefelsauren Kalis, mit einer concentrirten Kalilösung. Das cyan- und das cyanursaure Amyloxyd, welches das Destillat enthält, zersetzte sich in kohlensaures Kali und in Amylamin; die Zersetzung des cyanursauren Amyloxydes durch Alkali ist weit schwieriger, als die der cyansauren Verbindung; sie geht nur

dann vor sich, wenn alles Wasser überdestillirt ist und das Kali als geschmolzenes Kalihydrat vorhanden ist. Nach beendigter Reaction findet man in der Vorlage eine stark alkalisch reagirende Flüssigkeit, die zuweilen aus zwei Schichten besteht, aus welchen durch Sättigen mit Chlorwasserstoffsäure das Amylamin gewonnen wird.

Die im Wasserbade abgedampfte Flüssigkeit giebt ein vollkommen neutrales chlorwasserstoffsaures Salz, das durch mehrmaliges Umkrystallisiren in weissen Schuppen erhalten werden kann, die sich fettig anfühlen, ziemlich löslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol sind. Dieses Salz zerfliesst an der Luft nicht.

Es gab die Analyse folgende Resultate:

0,2695 Grm. Substanz gaben 0,3085 Grm. Chlorsilber.

0,3715 Grm. Substanz gaben 0,3845 Grm. Wärme und 0,658 Grm. Kohlensäure.

Diese Resultate gaben in 100 Theilen:

	Versuch.	Theorie.		
Kohlenstoff	48,30	C_{10}	60,0	48,58
Wasserstoff	11,48	H_{14}	14,0	11,33
Chlor	28,32	Cl	35,5	28,73
Stickstoff	—	N	14,0	11,36
			123,5	100,00

Diese Analyse stimmt vollkommen mit der Formel:

$$ClH, C_{10}H_{13}N$$

überein.

Ich bestätigte die Richtigkeit dieser Formel durch die Analyse des Doppelsalzes, das zu Boden fällt, wenn man concentrirte Lösungen von Platinchlorid und chlorwasserstoffsaurem Amylamin mit einander mengt. Da dasselbe im Wasser ziemlich löslich ist, so ist es anzurathen, zu dem Gemenge etwas Alkohol zu setzen. Nachdem der Niederschlag auf einen Filter gesammelt und ausgepresst worden ist, löst man denselben in siedendem Wasser. Beim Erkalten scheidet er sich aus der Lösung in schönen goldgelben Blättchen ab, deren Zusammensetzung durch die Formel:

$$PtCl_2, C_{10}H_{13}N, ClH$$

ausgedrückt wird.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,3405 Grm. Substanz gaben 0,496 Grm. Chlorsilber.

0,5075 Grm. Substanz gaben 0,381 Grm. Kohlensäure und 0,222 Grm. Wasser.

Diese Zahlen gaben folgende berechnete Resultate:

	Versuch.	Theorie.		
Kohlenstoff	20,47	C_{10}	60,0	20,47
Wasserstoff	4,85	H_{14}	14,0	4,77
Stickstoff	—	N	14,0	4,77
Chlor	35,88	Cl_3	106,5	36,33
Platin	—	Pt	98,6	33,33
			293,1	100,00.

Bromwasserstoffsaures Amylamin. Ich erhielt dieses Salz durch die Einwirkung von Brom auf Amylamin. Durch diese Reaction entstehen unlösliche Tröpfchen einer von dem Amylamin abgeleiteten bromhaltigen Verbindung und zu gleicher Zeit bildet sich bromwasserstoffsaures Amylamin.

Dieses Salz ist nicht zerfliesslich. Es schmilzt bei sehr hoher Temperatur und giebt weisse entzündliche Dämpfe von sich. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol, wenig in Aether, welches es aus der alkalischen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen fällt.

Wenn man zu Oxaläther Amylamin setzt, so erhitzt sich das Gemenge bedeutend und gesteht zu einer aus seidenglänzenden Nadeln gebildeten Krystallmasse. Diese Nadeln schmelzen bei 139°. Bei erhöhter Temperatur entwickelt die geschmolzene Masse Dämpfe in reichlicher Menge und verflüchtigt sich endlich, ohne Rückstand zu hinterlassen. Dieser Rückstand ist das *Amyloxamid* und ist unlöslich im Wasser, löslich in siedendem Alkohol, aus dem er sich beim Erkalten fast vollständig abscheidet.

Ich will nun versuchen, einige theoretische Betrachtungen an die vorstehenden Thatsachen anzuknüpfen.

Unter den Fragen, welche die Entdeckung der Ammoniakbasen angeregt hat, ist eine der in[illegible] diejenige, die sich auf die Consti[illegible] ich schon in [illegible] diese Ba[illegible] *gewiss*[illegible]

Alkohole und der Aether aufgestellten Hypothesen abgeleitet worden sind.

Wenn man dem Kohlenwasserstoff C_4H_4 die Eigenschaft zuschriebe, sich mit einem Aequivalent Wasser zu gewöhnlichem Aether verbinden zu können, so steht nichts der Annahme entgegen, dass derselbe Kohlenwasserstoff und die mit ihm homologen Verbindungen die Eigenschaft besitzen, sich mit einem Aequivalent Ammoniak verbinden zu können. Man sieht leicht ein, dass das völlig neutrale Aequivalent des Kohlenwasserstoffes, indem es sich mit dem Ammoniakmolekul paart, die basischen Eigenschaften des Ammoniaks nicht aufheben kann. Nach dieser Anschauungsweise würde die Constitution der Ammoniakverbindungen durch die allgemeine Formel

$$C_nH_n, NH_3$$

ausgedrückt werden und man müsste die Verbindungen des Kohlenwasserstoffs mit dem Ammoniak zu denjenigen Verbindungen rechnen, die man mit dem Namen der *gepaarten Verbindungen* bezeichnet.

Einige Entwickelungen werden zeigen, in wieweit diese Betrachtungsweise begründet ist.

Diejenigen Körper, welche der so zahlreichen Klasse der gepaarten Verbindungen als Typus gedient haben, sind die Verbindungen, welche sich durch die Einwirkung einer grossen Anzahl von Säuren auf die verschiedensten organischen Substanzen bilden. Die Schwefelsäure z. B., indem sie die Elemente eines Kohlenwasserstoffes, eines Alkohols aufnimmt, bildet eine gepaarte Säure, deren Eigenschaften wesentlich von denen abweichen, welche die beiden Substanzen vor ihrer Vereinigung besassen. Ein sehr charakteristisches Kennzeichen der neuen Verbindung ist ihre leichte Zersetzbarkeit und ihre Neigung, unter dem Einflusse verschiedener Reagentien, ihre ursprünglichen Moleküle, oder das eine oder das andere ihrer Derivate wieder zu bilden. Man kennt die Leichtigkeit, mit welcher Aetherschwefelsäure wieder Schwefelsäure und Alkohol erzeugt.

Wenn diese leichte Zersetzbarkeit ein wesentliches Kennzeichen der gepaarten Verbindungen ist, so muss man wohl zugeben, dass die Ammoniake nicht zu diesen Verbindungen gehören; denn wir hatten Gelegenheit, uns von der grossen Stabilität dieser Körper zu überzeugen, derer Molekül selbst sehr

starken Agentien widersteht, wie z. B. dem Chlor, welches keine Spaltung hervorruft.

Diese Stabilität veranlasst zu der Annahme, dass die Art der Verbindung in den Ammoniaken weit inniger ist, als sie durch die Affinität in den gepaarten Verbindungen hervorgebracht wird.

Abgesehen übrigens von den Eigenschaften der gepaarten Verbindungen, finden wir in ihrer Bildungsweise und Constitution gewisse Eigenthümlichkeiten, welche bei den Ammoniaken nicht zu bemerken sind.

Wenn zwei Gruppen so aufeinander wirken, dass sie eine gepaarte Verbindung bilden, so bemerkt man gewöhnlich die Bildung und die Ausscheidung eines dritten Körpers, wie z. B. eines oder mehrerer Aequivalente Wasser, so dass die Zusammensetzung der gepaarten Verbindung durch die der ursprünglichen Gruppe, minus ausgeschiedenes Wasser, repräsentirt wird.

So enthält z. B. die Hippursäure alle Elemente der Benzoësäure und alle Elemente des Glycocells, minus Wasser; die Cholsäure (Glykocholsäure Lehmann's) und die Choleïnsäure (Taurocholsäure Lehmann's), die Elemente von Cholalsäure (Cholsäure Lehmann's) und die des Glycocolls oder Taurins, minus Wasser. Die Aethersäuren, Aether und die Fette, welche man mit Recht zu der Zahl der gepaarten Verbindung rechnet, haben eine ähnliche Constitution.

Wollte man annehmen, dass die Ammoniakbasen gewöhnliches Ammoniak fertig gebildet und einen fertig gebildeten Kohlenwasserstoff enthielten, so würde die vorstehende Ansicht diese Körper von den am besten charakterisirten gepaarten Verbindungen entfernen.

Ich muss jedoch hier bemerken, dass man gewisse Körper zu den gepaarten Verbindungen rechnet, auf welche sich das eben angeführte Gesetz hinsichtlich der Bildung und Constitution nicht anwenden lässt. So enthält z. B. die *Mandelsäure (acide formo-benzoïlique)* alle Elemente von Ameisensäure und von Benzoylwasserstoff; das *Cyananilin* alle Elemente des Cyans und des Anilins; das Melanilin alle Elemente des Anilins und des Cyananilides. Wir brauchen selbst nicht so weit zu gehen, denn wir sehen in dem Platinamin, einer der *Reiset'schen* Basen, in dem Platinomethylamin und in dem *Platinäthylamin*, dass darin sich zwei Aequivalente Alkali ver-

binden, ohne dass Ausscheidung eines anderen Körpers stattfand. Es entstehen so complexe Basen, wirkliche gepaarte Moleküle, deren Zusammensetzung durch folgende Formeln repräsentirt werden kann:

$$\underbrace{H_5PtN_2}_{\text{Reiset's Base.}} = \left\{\begin{matrix} N\ H_3 \\ N\left\{\begin{matrix} H_2 \\ Pt \end{matrix}\right. \end{matrix}\right\}; \quad \underbrace{C_4H_9PtN_2}_{\text{Platinomethylamin}} = \left\{\begin{matrix} C_2\ H_5\ N \\ C_2\left\{\begin{matrix} H_4 \\ Pt \end{matrix}\right\}N \end{matrix}\right\};$$

$$\underbrace{C_8H_{13}PtN_2}_{\text{Platinäthylamin.}} = \left\{\begin{matrix} C_4\ H_7\ N \\ C_4\left\{\begin{matrix} H_6 \\ Pt \end{matrix}\right\}N \end{matrix}\right\}$$

Die oben angeführten Körper zeigen uns eine Art der Verbindung, welche genau diejenige wäre, in welcher das gewöhnliche Ammoniak NH_3 in den Ammoniakbasen enthalten ist. Das Molekül NH_3 hätte sich in diesen Falle mit einem Moleküle C_nH_n verbunden, ohne dass ein anderer Körper sich ausgeschieden hätte.

Ich gebe jedoch nicht dieser Anschauungsweise den Vorzug. Es ist weit einfacher und dem jetzigen Standpunkt der Wissenschaft entsprechender, wenn man die Ammoniakbasen als Ammoniak betrachtet, in welchem ein Aequivalent Wasserstoff durch einen Kohlenwasserstoff von der Formel $C_nH_n + 1$ ersetzt ist. Die Argumente, welche ich zu Gunsten der zweiten Hypothese anführe, sind folgende drei.

Diese Hypothese stützt sich zuerst auf die Entdeckung Hofmann's, nach welcher die Ammoniakbasen sich bei der gegenseitigen Einwirkung des Ammoniaks und der bromwasserstoffsauren Aether bilden. Nimmt man die Theorie der Alkoholradicale an, so erhält das Factum eine einfache und genügende Erklärung. In der That geschieht die Einwirkung in Folge der grossen Affinität des Broms zum Wasserstoff; das ausgeschiedene Wasserstoffaequivalent wird durch das freigewordene Alkoholradical ersetzt und es bildet sich eine neue Ammoniakbase, welche sich mit der Bromwasserstoffsäure verbindet.

Ein zweites Argument, das schon zu Gunsten der Existenz der Alkoholradicale in den Ammoniakbasen angeführt worden ist, gründet sich auf die Unmöglichkeit, aus diesen Körpern den Nitrilen entsprechende Verbindungen zu erzeugen. Hofmann hat in seiner schönen Arbeit über das Anilin, das nach ihm

eine dem Aethylamin analoge Ammoniakbase (Phenylamin) ist, bewiesen, dass wasserfreie Phosphorsäure bei ihrer Einwirkung auf gewisse Anilinsalze, eine vollständige Zersetzung veranlasst, so dass die Substanz verkohlt und es unmöglich ist, ein Product zu erhalten, das aus dem Anilinsalze durch Elimination von vier Aequivalenten Wasser entstanden wäre. Hofmann zog aus diesem Verhalten den Schluss, dass das Anilin und die Ammoniakbasen nicht mehr fertig gebildetes Ammoniak enthielten, sondern dass ein Aequivalent Wasserstoff der Base durch ein Aequivalent des Alkoholradicales ersetzt sei, so dass in dem Salze, das man der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure aussetzt, die vier Aequivalente Wasserstoff, welche in NH_3, HO enthalten und zur Bildung von vier Aequivalenten Wasser nothwendig sind, sich nicht mehr vorfinden.

Meine Versuche mit dem essigsauren Aethylamin, dem Aethylacetamid, dem Aethyloxamid und dem Methyloxamid, nach welchen diese Körper unter dem Einflusse von wasserfreier Phosphorsäure Kohle abscheiden, bestätigen die Versuche Hofmann's in jeder Beziehung. Ich lege jedoch den Schlüssen, die man aus negativen Resultaten hinsichtlich der Constitution der flüchtigen organischen Basen zieht, keinen zu hohen Werth bei. Allen Chemikern, die Nitrile nach dem von Dumas, Malaguti und Leblanc angegebenen Verfahren dargestellt haben, ist es bekannt, wie schwierig diese Operation auszuführen ist, mit welcher Leichtigkeit die Ammoniaksalze unter dem Einflusse überschüssiger Phosphorsäure verkohlen und endlich nur eine sehr geringe Menge des erwarteten Nitrils liefern.

Kann man sich deshalb verwundern, wenn Salze, welche in ihrer Constitution minder einfach sind, als die Ammoniaksalze, noch grössere Neigung haben, sich vollständig zu zersetzen und bei der Einwirkung von wasserfreier Phosphorsäure zu verkohlen? Der mit dem Ammoniak gepaarte Kohlenwasserstoff muss jedenfalls die Reaction complicirter machen und man kann nicht wohl annehmen, dass derselbe unter dem Einflusse der kräftigsten aller Reagentien keine Zersetzung erleide.

Diese Betrachtungen sind, wie ich fürchte, geeignet, den Werth des zweiten Argumentes etwas zu schmälern. Es giebt aber noch ein anderes Argument zu Gunsten derjenigen Ansicht,

nach welcher die Existenz der Alkoholradicale in dem Moleküle der Ammoniakbase angenommen wird.

Es giebt eine neutrale Substanz, das Furfurol, auf welche das Ammoniak mit grosser Leichtigkeit einwirkt. Wenn man die Zusammensetzung des Furfurols durch die Formel

$$C_{30}H_{12}O_{12}$$

ausdrückt, so nehmen zwei Aequivalente Ammoniak an der Reaction Theil, es werden sechs Aequivalente Wasser ausgeschieden und es bildet sich Furfuramid $C_{12}H_{12}N_2O_6$. Wenn, wie man anzunehmen berechtigt ist, diese Wasserbildung von einer wirklichen Reduction von 6 Aequivalenten Wasserstoff des Ammoniaks durch 6 Aeq. Sauerstoff des Furfurols herrührt, so ist es einleuchtend, dass eine Ammoniakbase, von welcher zwei Aequivalente nicht mehr 6, sondern nur 4 Aequivalente basischen Wasserstoff*) enthalten, nicht zur Ausscheidung von 6 Aequivalenten Wasser Veranlassung geben und dass folglich die dem Furfuramid entsprechende Verbindung sich nicht bilden kann. Und diess war auch in der That der Fall. Die von mir angestellten Versuche, um durch die Einwirkung des Aethylamins oder Methylamins auf Furfurol dem Fufuramid entsprechende Verbindungen darzustellen, blieben ohne Erfolg. Das Oel löste sich in der Ammoniakbase, ohne dass eine Reaction in der Kälte wahrzunehmen gewesen wäre; wenn man aber erhitzt, so schwärzt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich eine schwarze, harzige Masse ab, die keine Spur Stickstoff enthält. Es muss so sein, wenn die Ammoniakbasen Alkoholradicale an der Stelle des Wasserstoffs enthalten, denn zwei Aequivalente Aethylamin z. B.

$$N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\} + N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ C_4H_5 \end{matrix}\right\}$$

welche im Ganzen nur vier Aequivalente basischen Wasserstoff enthalten, können bei ihrer Einwirkung auf das Furfurol nicht zur Bildung von sechs Aequivalenten Wasser Veranlassung geben.

Das Vorstehende wird genügen, um den jetzigen Standpunkt der Frage beurtheilen zu können. Ziehe ich Alles in Erwägung, so gebe ich derjenigen Hypothese den Vorzug, welche in den

*) Ich verstehe unter basischem Wasserstoff die drei Aequivalente Wasserstoff des ursprünglichen Ammoniakmoleküls NH_3.

Ammoniakbasen die Existenz der Alkoholradicale annimmt; ich bemerke jedoch, dass ich weit entfernt davon bin, die Argumente, auf welche sich diese Hypothese stützt, als vollkommen überzeugend zu betrachten.

Welcher Hypothese über die Constitution der Ammoniakbasen man auch zugethan sein möge, so glaube ich doch, dass man ohne Zögern annehmen kann, dass diese Basen homolog unter sich, und wenn man will, auch mit dem Ammoniak homolog sind. In der Reihe dieser Basen unterscheidet sich jedes Glied von dem vorstehenden durch C_2H_2 und es besteht ferner zwischen den Eigenschaften aller dieser Verbindungen eine Analogie, welche der den Gliedern der am meisten ausgeprägten homologen Reihe nicht nachsteht. Die Reihe der Basen $(C_nH_n+3)N$ ist gewiss eine Reihe, die eben sowohl charakterisirt ist, als die Reihe der Säuren $C_nH_n + {}_4O$; die Bildungsweise dieser homologen Basen wird ferner durch die Constitution derselben erklärt. Wenn man vom Ammoniak ausgeht, so stellt man eine Reihe homologer Körper dar, indem man nach einander ein Aequivalent Wasserstoff der ursprünglichen Verbindung durch jedes der Glieder der aufsteigenden Reihe $C_nH_n + 1$ ersetzt. So ist gewissermassen der Mechanismus der Bildung der homologen Reihe. Es könnte die Frage aufgeworfen werden, ob alle homologe Reihen auf dieselbe Weise entstehen und im Besondern ob die Reihe der fetten Säuren $C_nH_n + {}_4O$ sich dadurch bildet, dass ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Glied der Formel $C_nH_n + 1$ ersetzt wird. Diese Hypothese ist schon vor längerer Zeit von H. Kolbe in Bezug auf die fetten Säuren mit 4 Aeq. Sauerstoff aufgestellt worden. Dieser ausgezeichnete Chemiker nimmt an, dass die Säuren ein Aequivalent Oxalsäure innig verbunden mit einem Glied der Formel $C_nH_n + 1$ enthalten. Die folgende Tabelle zeigt uns einige Beispiele dieser Reihe.

$C_2H_2O_4 = C_2O_3$, H,HO = Ameisensäure
$C_4H_4O_4 = C_2O_3$, C_2H_3, HO = Essigsäure
$C_6H_6O_4 = C_2O_3$, C_4H_5, HO = Propionsäure
$C_8H_8O_4 = C_2O_3$, C_6H_7, HO = Buttersäure
$C_{10}H_{10}O_4 = C_2O_3$, C_8H_9, HO = Valeriansäure
$C_{12}H_{12}O_4 = C_2O_3$, $C_{10}H_{11}$, HO = Capronsäure u.s.w.

Man könnte der Ansicht Kolbe's den Einwurf machen, dass die Oxalsäure wahrscheinlich eine zweibasische Säure ist, wie Gerhardt auch schon seit langer Zeit annimmt. Es ist aber leicht diese Theorie mit den Thatsachen in Einklang zu bringen, wenn man die Sache selbst mit andern Worten ausdrückt. Man könnte sagen, dass die fetten Säuren alle aus der Ameisensäure C_2HO_3,HO durch Substitution des Gliedes $C_nH_n + 1$ für ein Aequivalent Wasserstoff entstehen, das nicht durch ein Metall ersetzt werden kann und einen Bestandtheil des Moleküles der Säure selbst ausmacht. Meiner Ansicht nach verdient die Hypothese von Kolbe die grösste Aufmerksamkeit, da dieselbe durch eine grosse Anzahl von Thatsachen unterstützt wird. Diese Thatsachen sind:

1. Die Trennung der Gruppen $C_nH_n + 1$ oder der mit denselben polymeren $2\,C_nH_n + 1$ bei der Electrolyse flüchtiger Säuren mit vier Aequivalenten Sauerstoff;

2. die Bildung der Nitrile durch die Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf die Ammoniaksalze dieser Säuren. Die Nitrile oder die Cyanäther enthalten genau die Gruppe $C_nH_n + 1$, welche der Theorie nach in der ursprünglichen Säure enthalten ist;

3. die Zersetzung dieser Nitrile unter der Einwirkung von Kali, wie aus folgender Formel hervorgeht:

$$\frac{\begin{array}{l} C_5N, C_nH_n + 1 \\ O_3H_3 + \qquad HO \end{array}}{\underbrace{C_2O_3, C_nH_n + 1, HO}_{\text{fette Säure mit 4 Aeq. Sauerstoff.}} + NH_3}$$

Wenn die Ammoniakbasen durch Vertretung eines Aequivalentes Wasserstoff des Ammoniaks durch die Gruppe $C_nH_n + 1$ entstehen, so hat man einigen Grund anzunehmen, dass die flüchtigen Säuren mit vier Aequivalenten Sauerstoff sich auf dieselbe Weise durch Vertretung eines Aequivalentes Wasserstoffes der Ameisensäure durch die Gruppe $C_nH_n + 1$ entstehen.

Wollte man nun sagen, dass alle homologe Körper auf gleiche Weise entständen, so ginge man jedenfalls zu weit. Wohl aber kann man den Satz umdrehen und sagen, dass jedesmal, wenn in einer Gruppe ein Aequivalent Wasserstoff, das dem

organischen Molekül angehört, durch die Gruppe C_nH_n+1 ersetzt wird, ein homologer Körper sich bildet. Man bildet einen *Aether* oder eine *Aethersäure*, wenn dieses Wasserstoffatom nicht dem organischen Molekül, sondern dem basischen Wasser angehört.

Die Definition, welche Gerhardt von den homologen Verbindungen gegeben hat, findet nicht nur auf die Reihe der Ammoniakbasen, sondern auch auf alle ihre Derivate Anwendung. Ich führe Beispiele an. Das Aethyloxamid ist mit dem Methyloxamid homolog; das Aethylacetamid ist augenscheinlich ein Homolog von dem Methylacetamid; ist dasselbe aber auch homolog mit dem Acetamid und Butyramid? Man könnte diess wohl annehmen, denn die Formeln dieser Verbindungen unterscheiden sich von einander nur durch $C_n H_n$; durch die Hauptreactionen z. B. durch Kali liefern sie Spaltungsproducte, die unter sich homolog sind. Bei anderen Reactionen beobachtet man vielleicht nicht diese Homologie. Wo ist aber eine Reihe, in welcher diese zweite Bedingung — die Homologie aller Spaltungsproducte — sich für alle Reactionen realisirt?

Sind diese Ansichten richtig, so gelangt man zu dem Schlusse, dass ein Körper zwei homologe Reihen bilden kann. So sind z. B. das Aethylacetamid und das Butyramid in demselben Maasse mit dem Acetamid homolog, wie aus folgender Tabelle hervorgeht:

$C_4H_3O_2, NH_2$ Acetamid.	$C_4H_3O_2, NH_2$ Acetamid.
$C_6H_5O_2, NH_2$ Propylamid.	$C_4H_3O_2, NH_4C_2$ Methylacetamid.
$C_8H_7O_2, NH_2$ Butyramid.	$C_4H_3O_2, NH_6C_4$ Aethylacetamid.

Ich kann noch ein anderes Beispiel dieser multiplen Homologie anführen:

C_2HO_4, C_2H_3 Ameisens. Methyloxyd.	C_2HO_4, C_2H_3 Ameisens. Methyloxyd.

C_2HO_4, C_4H_5	$C_4H_3O_4, C_2H_3$
Ameisens. Aethyloxyd.	Essigs. Methyloxyd.
$C_2HO_4, C_{10}H_{11}$	$C_{10}H_9O_4, C_2H_3$
Ameisens. Amyloxyd.	Valerians. Methyloxyd.

Aus den in dieser Abhandlung angeführten Thatsachen lassen sich einige Schlüsse hinsichtlich der Constitution der organischen Basen ziehen.

Es ist den Chemikern bekannt, dass die constante Gegenwart des Stickstoffs in den natürlich vorkommenden Alkaloïden seit langer Zeit die Annahme veranlasst hat, dass alle diese Körper ihre alkalischen Eigenschaften der Existenz darin fertig gebildet enthaltenen Ammoniaks, das mit den anderen Elementen innig verbunden wäre, verdanken. Berzelius hat schon vor langer Zeit ausgesprochen, dass die Alkaloïde gewissermassen gepaarte Ammoniakverbindungen seien. Liebig seinerseits hat die Behauptung aufgestellt, dass die Alkaloïde kein fertig gebildetes Ammoniak enthielten, sondern dass der Stickstoff darin in Form von Amid enthalten sei. Man sieht also, dass auf die ganze Klasse der Alkaloïde seit langer Zeit diejenigen Hypothesen angewendet worden sind, die ich oben bei der Frage über die Constitution der Ammoniakbasen erörtert habe.

Ich glaube, dass der Augenblick noch nicht gekommen ist, die Frage über die Constitution der organischen Basen in ihrer ganzen Allgemeinheit zu lösen. Um uns in den Grenzen zu halten, welche uns die beobachteten Thatsachen vorschreiben, muss man vor der Hand die sauerstoffhaltigen Basen ausser Spiel lassen. In Bezug auf die flüchtigen und sauerstofffreien Basen berechtigen uns die in dieser Abhandlung niedergelegten Thatsachen und die neuern Untersuchungen Hofmann's über das Anilin, zu der Annahme, dass die Constitution dieser Alkaloïde analog der der Basen ist, mit einem Wort, dass diese Verbindungen wirkliche Ammoniake sind. Folgende Tabelle zeigt die Beziehungen, welche in der Zusammensetzung aller dieser Basen stattfinden.

Ammoniak	$NH_3 = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ H \end{Bmatrix}$	
Methylamin	$C_2H_5N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_2H_3 \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_2H_2)$
Aethylamin	$C_4H_7N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_4H_5 \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_4H_4)$
(Propylamin	$C_6H_9N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_6H_7 \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_6H_6)$)
Butylamin oder Petinin	$C_8H_{11}N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_8H_9 \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_8H_8)$
Amylamin	$C_{10}H_{13}N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_{10}H_{11} \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_{10}H_{10})$
Nicotin?	$C_{10}H_7N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_{10}H_5 \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_{10}H_4)$
Anilin	$C_{12}H_7N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_{12}H_5 \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_{12}H_6)$
Picolin	$C_{12}H_7N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_{12}H_5 \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_{12}H_6)$
Toluidin	$C_{14}H_9N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_{14}H_7 \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_{14}H_6)$
Coniin*)	$C_{16}H_{15}N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_{16}H_{13} \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_{16}H_{12}]$
Cumidin	$C_{18}H_{13}N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_{18}H_{11} \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_{18}H_{10})$
Leukol	$C_{18}H_7N = N \begin{Bmatrix} H_2 \\ C_{18}H_5 \end{Bmatrix}$	$= NH_3 (C_{18}H_4)$

Ich bemerke schliesslich, dass einige der sauerstoffhaltigen Basen eine ähnliche Constitution zu haben scheinen. Ich wähle als Beispiel die Harnstoffe. Die Zusammensetzung dieser Körper kann in der That durch folgende allgemeine Formel ausgedrückt werden:

$$2N \begin{Bmatrix} H \\ H \\ CO \end{Bmatrix}$$

in welcher ein oder mehrere Aequivalente Wasserstoff durch das Glied $C_nH_n + 1$ ersetzt sind, wie ich in einer spätern Abhandlung zeigen will.

Schlüsse.

1. Es giebt eine Reihe organischer Basen, die zu dem

*) Vergl. d. Journ. LI. 238.

Ammoniak in derselben Beziehung stehen, wie die verschiedenen Glieder der Reihe der fetten Säuren zu der Ameisensäure. Diese Reihe organischer Basen derivirt von den entsprechenden Alkoholen eben so wie die Reihe der Säuren mit vier Aequivalenten Sauerstoff.

2. Die Reihe der Ammoniake besteht bis jetzt aus sechs Gliedern, nämlich aus:

Ammoniak	NH_3
Methylamin	C_2H_5N
Aethylamin	C_4H_7N
(Propylamin [von Wertheim entdeckt]	C_6H_9N)
Butylamin	$C_8H_{11}N$
Amylamin	$C_{10}H_{13}N$

3. Es findet die merkwürdigste Analogie zwischen den Eigenschaften dieser künstlichen Basen und denen des Ammoniaks statt.

4. Die Constitution dieser flüchtigen Basen fällt mit der des Ammoniaks zusammen.

5. Die in der vorstehenden Abhandlung niedergelegten Thatsachen rechtfertigen die Annahme, dass mit den von den Alkoholen abgeleiteten Ammoniakbasen alle Verbindungen dargestellt werden können, die man bis jetzt vermittelst des Ammoniaks dargestellt hat. Diese Verbindungen sind bekanntlich sehr zahlreich. Man kann wohl sagen, dass nächst dem Wasser, das Ammoniak die verschiedensten und wichtigsten Verbindungen erzeugt. Wiederholt man mit diesen Ammoniakbasen alle Versuche, die bis jetzt mit dem gewöhnlichen Ammoniak angestellt worden sind, so kann man die Anzahl der bekannten stickstoffhaltigen Verbindungen bedeutend vermehren.

Zieht man in Betracht, dass uns jeder Tag neue Entdeckungen zuführt, so könnte die Befürchtung entstehen, dass dieser Ueberfluss an Material anstatt ein Element zum Fortschritt abzugeben, vielmehr ein Hemmniss bilden möchte. Ich halte diese Befürchtung, so weit sie die aus dem Ammoniak entstehenden Basen betrifft, für ungegründet. Denn ein jeder dieser neuen Körper hat schon im Voraus seinen bestimmten Platz und stellt sich der entsprechenden Ammoniakverbindung zur Seite. In dem Maasse, als das

Netz, das jetzt erst begonnen, weiter gesponnen werden wird, wird man vielleicht unter den Gliedern dieser neuen Reihen einige schon längst bekannte Körper finden, die aber isolirt stehen und noch nicht zu bestimmten Gruppen der analogen Körper in Beziehung gebracht werden können.

XX.

Nachträgliche Bemerkungen über die Zusammensetzung der Epidote, über Heteromerie und Atomvolume heteromerer Verbindungen.

Von

R. Hermann.

Rammelsberg unterwirft im 4ten Supplemente seines Handwörterbuchs der Mineralogie meine Untersuchungen der Epidote einer Kritik, die ihn zum Schlusse führt, dass ihn diese Arbeit nicht bestimmen könne, ein anderes Sauerstoffverhältniss in den Epidoten anzunehmen, als das alte einfache = 1:2:3.

Die von mir gefundenen Sauerstoffproportionen waren aber folgende:

	Gefunden. $\dot{R}$ $\dddot{R}$ $\dddot{Si}+\ddot{C}$	Angenommen. $\dot{R}$ $\dddot{R}$ $\dddot{Si}+\ddot{C}$
1. Grauer Zoisit von Falltigel	1 : 1,94 : 3,03	1 : 2 : 3
2. Grüner „ „ Arendal	1 : 2,03 : 2,93	1 : 2 : 3
3. „ „ „ Achmatowsk a:	1 : 2,01 : 3,04	1 : 2 : 3
4. „ „ „ Achmatowsk b:	1 : 2,06 : 3,00	1 : 2 : 3
5. „ „ von der Schamnaja	1 : 2,07 : 2,98	1 : 2 : 3
6. Pistazit von Arendal	1 : 1,91 : 2,87	1 : 1,875 : 2,875
7. „ „ Burowa	1 : 1,74 : 2,70	1 : 1,75 : 2,75
8. „ „ von Werchneiwinsk	1 : 1,74 : 2,69	1 : 1,75 : 2,75
9. Grüner Bucklandit von Bourg d'Oisans	1 : 1,62 : 2,59	1 : 1,50 : 2,50
10. „ „ „ Achmatowsk a:	1 : 1,56 : 2,55	1 : 1,50 : 2,50
11. „ „ „ „ b:	1 : 1,53 : 2,58	1 : 1,50 : 2,50
12. Schwarzer Bucklandit von Achmatowsk	1 : 1,63 : 2,45	1 : 1,50 : 2,50
12. Ural-Orthit von Miask	1 : 1,05 : 2,12	1 : 1 : 2

Hierzu kommt noch der von Kühn untersuchte Epidot von Geier mit dem Sauerstoffverhältnisse 1 : 1,11 : 2,18 = 1 : 1 : 2.

In Folge dieser verschiedenen Sauerstoffproportionen nehme

ich für die in der Epidot-Form krystallisirenden Mineralien folgende Formeln an:

1. Für die Orthite und den Epidot von Geier mit dem Sauerstoffverhältniss $1 : 1 : 2 = 3\dot{R}_2\ddot{Si} + \dddot{R}_2\ddot{Si}_3$.

2. Für die Zoisite mit dem Sauerstoffverhältnisse : $1:2:3 = 3\dot{R}_2\ddot{Si} + 2\dddot{R}_2\ddot{Si}_3$.

3. Für die Bucklandite mit dem Sauerstoffverhältniss $1 : 1{,}5 : 2{,}5 = (3\dot{R}_2\ddot{Si} + \dddot{R}_2\ddot{Si}_3) + (3\dot{R}_2\ddot{Si} + 2\dddot{R}_2\ddot{Si}_3) = 2\dot{R}_2\ddot{Si} + \dddot{R}_2\ddot{Si}_3$.

Die Pistazite betrachte ich als Verbindungen von Bucklandit mit Zoisit in abweichenden Verhältnissen nach der allgemeinen Formel $(3\dot{R}_2\ddot{Si} + 2\dddot{R}_2\ddot{Si}_3) + x(2\dot{R}_2\ddot{Si} + \dddot{R}_2\ddot{Si}_3)$.

Die Gründe, die Rammelsberg zu seiner Ansicht bestimmen, sind folgende. Rammelsberg sagt.

„Untersucht man die Thatsachen näher, auf die Hermann seine verschiedenen Sauerstoffproportionen begründet, so findet man eine grosse Willkühr in der Feststellung derselben. So z. B. soll 2 und 6 das Verhältniss 1 : 1,875 : 2,875 geben, während die Analyse 1 : 1,91 : 2,87 gab. In 7 und 8 herrscht nicht 1 : 1,75 : 2,75, sondern 1 : 1,74 : 2,70 und 1 : 1,74 : 2,69; in 9—12, wo er $1 : 1^1/_2 : 2^1/_2$ annimmt, geben 2 Analysen 1 : 1,62 : 2,59 u. 1 : 1,63 : 2,45. — Es erscheint daher als eine grosse Inconsequenz, Angesichts solcher Unvollkommenheiten Epidote von vierfach verschiedener Zusammensetzung annehmen zu wollen.“

Ich habe hierauf zu erwidern, dass eine absolute Uebereinstimmung des Versuchs und der Rechnung bei Mineral-Analysen nicht gefordert werden kann, besonders deshalb, weil uns die Natur keine chemisch reinen Präparate liefert. Es handelt sich hier um Differenzen, die kleiner sind, als sie häufig bei Rammelsberg's eigenen Analysen zwischen Beobachtung und Rechnung vorkommen. In demselben Artickel, in dem mir Rammelsberg so bittere Vorwürfe macht, setzt er die von ihm gefundenen Sauerstoffproportionen der Arendaler Epidote = 1 : 2,08 : 2,92 und 1,03 : 2,14 : 3 = 1 : 2 : 3 und glaubt dabei sicher weder willkührlich noch inconsequent zu verfahren!

Rammelsberg fährt weiter fort:

„No. 6 wird jeder Unbefangene den fünf ersten Beispielen anreihen; in den übrigen Fällen fehlt es an $\dddot{R}$, während $\dot{R}$ im

Ueberschuss ist. Beide Glieder enthalten Eisen, dessen relative Oxydationsgrade Hermann bestimmt hat. Die dazu benutzte Methode ist nicht geeignet, ganz scharfe Resultate zu liefern, wie eigene Versuche gezeigt haben, ausserdem ist es wohl denkbar, dass in Folge der hohen Temperatur, der Hermann diese Mineralien aussetzte, um sie durch Säuren zerlegen zu können, etwas Eisenoxyd sich zu Oxydul reducirt haben kann. Welche geringe Aenderungen hinreichen, das einfache Sauerstoffverhältniss von 1 : 2 : 3 auch in den letzten Analysen Hermann's hervorzubringen, lehrt folgende Uebersicht.

		Sauerstoff von			
No. 7.		$\dot{R}$	$\dddot{R}$	$\ddot{Si}$	
Eisenoxyd	15,73	6,6	13,17	19,76	= 1 : 2 : 3
Eisenoxydul	1,35				
No. 8.					
Eisenoxyd	16,99	6,87	13,76	20,01	= 1,03 : 2,06 : 3
Eisenoxydul	0,0				
No. 9.					
Eisenoxyd	17,69	6,97	13,97	20,42	= 1,02 : 2,05 : 3
Eisenoxydul	1,61				
No. 10 und 11.					
Eisenoxyd	14,77	7,46	13,04	20,48	= 1,09 : 1,91 : 3
Eisenoxydul	0,0				
No. 12.					
Eisenoxyd	14,40	7,23	14,47	19,38	= 1,12 : 2,24 : 3
Eisenoxydul	5,40				

Ich hatte aber gefunden:

No. 7.	
Eisenoxyd	14,20
Eisenoxydul	4,60
No. 8.	
Eisenoxyd	14,15
Eisenoxydul	2,56
No. 9.	
Eisenoxyd	13,37
Eisenoxydul	5,55
No. 10 und 11.	
Eisenoxyd	12,32
Eisenoxydul	2,20
No. 12.	
Eisenoxyd	10,19
Eisenoxydul	9,19.

Die Differenzen zwischen meinen Versuchen und der Rammelsberg'schen Berechnung betragen demnach bis gegen 4 p. C. Eisenoxydul, um die $\dot{R}$ vermindert und gegen 4 p. C. Eisenoxyd um die $\dddot{R}$ vermehrt werden müsste.

Rammelsberg meint, dass dieses Eisenoxydul durch

Reduction des Oxyds beim Glühen des Epidots erzeugt worden sein könne, und dass auch die von mir befolgte Methode seiner Bestimmung nicht ganz scharfe Resultate gäbe.

Was den ersten Umstand anbelangt, so ist mir nicht bekannt, dass Silicate von Eisenoxyd durch Glühen reducirt würden, wenn sie dabei vor dem Einflusse reducirender Substanzen geschützt werden. Ich habe daher in meiner Abhandlung ausdrücklich gesagt, dass ich das Glühen des Epidotpulvers in *doppelt verschlossenen* Platintiegeln vorgenommen hätte.

Dass die Methode, die ich bei der Bestimmung des Eisenoxyduls befolgte, nicht so schlecht sei, wie Rammelsberg meint, davon hat sich Rammelsberg ja selbst bei der Prüfung meiner Angabe der Zusammensetzung des Uralorthits überzeugen können. In diesem Minerale fand ich:

Eisenoxyd	7,665
Eisenoxydul	8,236

Rammelsberg fand dagegen:

Eisenoxyd	7,35
Eisenoxydul	7,90

und im Orthite von Hitteröen:

Eisenoxyd	8,16
Eisenoxydul	8,30.

Ausserdem muss ich bemerken, dass ich bei den Analysen der russischen Vesuviane ganz dasselbe Verfahren beobachtet habe, wie bei den Epidoten, und doch gaben mir vier verschiedene Proben von Vesuvian ganz gleiche Sauerstoffproportionen. Wenn also die Differenzen, die ich bei den Epidoten fand, durch Reduction von Eisenoxyd und durch fehlerhafte Methode der Bestimmung des Eisenoxyduls bewirkt worden sein sollen, so hätten sich diese Einflüsse auch bei den Vesuvianen bemerkbar machen müssen und die Analysen hätten keine übereinstimmenden Sauerstoffproportionen geben können.

Endlich muss ich wiederholt auf einen Umstand aufmerksam machen, den Rammelsberg ganz mit Stillschweigen übergeht. Ich habe nämlich gefunden, dass sich die verschiedenen Epidote im geglühten Zustande auffallend verschieden gegen Säuren verhalten. Das Pulver der Zoisite wird von warmer Salzsäure leicht und vollständig zerlegt; die Bucklandite werden unter diesen Umständen nur sehr unvollständig zersetzt und die Pistazite stehen rücksichtlich dieses Verhaltens in der Mitte zwischen

Zoisit und Bucklandit. Sie werden um so vollständiger zerlegt, je näher ihre Mischung der der Zoisite kommt. Wenn also, wie Rammelsberg behauptet, der Epidote alle gleiche stöchiometrische Constitution besässen, so liesse es sich nicht einsehen, weshalb sie sich gegen Säuren so verschieden verhalten sollten. Dass aber die Epidote eine verschiedene Zusammensetzung besitzen, folgt nicht allein aus meinen Versuchen. Kühn fand den Epidot von Geier wie folgt zusammengesetzt:

		Sauerstoff.		Proportion.
Kieselsäure	40,57	21,01		2,18
Thonerde	14,47	6,72	10,75	1,11
Eisenoxyd	13,44	4,03		
Kalkerde	30,00	8,58	9,62	1,0
Talkerde	2,76	1,04		
	101,24			

Hier kann also von einer Reduction des Eisenoxyds durch hohe Temperatur und von schlechter Bestimmung des Eisenoxyduls keine Rede sein, denn $\dot{R}$ wird bloss von Kalk und geringen Mengen Talkerde gebildet. Um diesen Beweis für die verschiedene Zusammensetzung der Epidote zu beseitigen, spricht Rammelsberg die Vermuthung aus, dass das von Kühn untersuchte Mineral ein Granat gewesen sein dürfte!

Also Kühn wäre nicht im Stande Epidot von Granat zu unterscheiden!

Aber Rammelsberg hat sich ja selbst überzeugt, dass die Orthite nach dem Sauerstoffverhältniss 1 : 1 : 2 zusammengesetzt sind; er giebt zu, dass sie die Form des Epidots haben und wird auch gegen die Isomorphie von $\dot{C}e$, $\dot{L}n$ und $\dot{C}a$ nichts einzuwenden haben, da sich diese Basen häufig vertreten. Aus diesen Prämissen folgt aber von selbst, dass es Epidote mit der Sauerstoffproportion 1 : 1 : 2 geben müsse.

Weshalb soll also Kühn durchaus einen Granat für einen Epidot genommen haben?

Wie es nun aber Epidote mit den Sauerstoffproportionen von 1:2:3 und von 1:1:2 giebt, so können sie auch zusammen krystallisiren und es müssen dadurch intermediäre Verbindungen entstehen, deren Sauerstoffproportionen zwischen den eben erwähnten schwanken werden. Und diess glaube ich durch meine Untersuchungen bewiesen zu haben. Uebrigens liefern die Epidote *von Sillböhla* den augenscheinlichen Beweis, dass Pistazit und

Orthit zusammen krystallisiren können; denn diese Epidote bestehen häufig aus Krystallen, deren Kern aus Orthit und deren Schale aus Pistazit besteht.

Rammelsberg schliesst seine Kritik mit folgenden Worten: „Aber wir glauben auch durch eigene Untersuchungen die Annahme Hermann's, wenigstens für einen einzelnen Epidot zurückweisen zu können, nämlich durch den bekannten schwärzlichgrünen Epidot von Arendal. Schon früher war in dem geglühten Minerale der Eisenoxyd-Gehalt = 17,24 p. C. bestimmt worden. Bei erneuerten Versuchen wurde weder nach der Fällung durch kohlensauren Baryt, noch durch Goldauflösung Eisenoxydul gefunden. Die Analyse gab:

Kieselsäure	38,76
Thonerde	20,36
Eisenoxyd	16,35
Kalkerde	23,71
Talkerde	0,44
Glühverlust	2,00
	101,62

Die Sauerstoff-Proportionen sind = 1 : 2,08 : 2,92, also offenbar = 1 : 2 : 3.

Wir stehen daher nicht an, für alle Epidote (auch Bucklandit) dieses einfache Verhältniss und die daraus abgeleitete Formel beizubehalten."

Rammelsberg will durch diese Analyse beweisen, dass meine Ansicht über die Constitution der Epidote falsch sei; in der That aber beweist er nur, dass meine Analysen der Epidote von Arendal richtig seien: denn in diesen Epidoten fand ich das Sauerstoffverhältniss 1 : 2,03 : 2,93 und 1 : 1,91 : 2,87. Die Uebereinstimmung der Proportion 1 : 2,03 : 2,93 und 1 : 2,08 : 2,92 beweist, dass Rammelsberg offenbar die Art von Epidot unter Händen gehabt hat, die ich als grünen Zoisit von Arendal bezeichnet habe und in der ich selbst das Sauerstoffverhältniss von 1 : 2 : 3 annehme.

Wenn sich Rammelsberg von der schwankenden Mischung der Epidote überzeugen wollte, so hätte er zu seinen Versuchen nicht solche wählen sollen, die wenig oder gar nicht von der Mischung der Zoisite abweichen. Ich empfehle ihm zu diesen Untersuchungen die Epidote von Achmotowsk. Hier fanden sich grüne Zoisite, Pistazite, grüne und schwarze

Bucklandite, die sich schon durch ihre äussere Beschaffenheit, namentlich durch verschiedene Färbung, durch verschiedenen Glanz und durch verschiedene Combination der Krystall-Formen so auszeichnen, dass man sie leicht erkennen kann.

Auch über die Heteromerie spricht sich Rammelsberg sehr ungünstig aus. Es wäre eine längst bekannte Thatsache, dass es Körper von gleicher Form und verschiedener stöchiometrischer Constitution gäbe; diese besässen aber gleiche oder proportionale Atomvolume, welche Gleichheit der Form bewirkten; mein Versuch, eine neue Hypothese in die Wissenschaft einzuführen, wäre daher ganz überflüssig. Diess sind ungefähr Rammelsberg's Ansichten über die Heteromerie. — Dazu habe ich aber zu bemerken, dass ich nirgends behauptet habe, dass *ich* die Entdeckung gemacht hätte, dass es Körper von gleicher Form und verschiedener stöchiometrischer Constitution gäbe. Dagegen glaube ich der Erste gewesen zu sein, der den Satz aufgestellt hat, dass solche Körper, wenn sie Attraction zu einander haben, sich zu regelmässig ausgebildeten Krystallen vereinigen können. Ich habe daher auch nachzuweisen gesucht, dass viele Mineralien, bei gleicher Form, grosse Schwankungen in ihrer Mischung zeigen und dass diese Schwankungen durch das Zusammenkrystallisiren von gewöhnlich bloss zwei Molekülen von gleicher Form, aber von verschiedener stöchiometrischer Constitution bewirkt werden. Von der Isomorphie und der polymeren Isomorphie unterscheidet sich die Heteromerie aber dadurch, dass die Gleichheit der Form der Moleküle ganz unabhängig sei von ihrer stöchiometrischen Constitution, während bei Isomorphie stets 1 Atom eines Körpers durch 1 Atom eines anderen Körpers, bei der polymeren Isomorphie aber 1 Atom eines Körpers durch 2 oder 3 Atome eines andern Körpers vertreten werden müsse.

Wie es mit der Gleichheit oder Proportionalität der Atomenvolume bei heteromeren Körpern stehe, davon hat uns Rammelsberg selbst Beispiele gegeben. Für die Moleküle $\dddot{\bar{\mathrm{R}}}_4\ddot{\mathrm{Si}}_3$, $\dddot{\bar{\mathrm{R}}}\ddot{\mathrm{Si}}$ und $\dddot{\bar{\mathrm{R}}}_5\ddot{\mathrm{Si}}_6$ berechnet Rammelsberg die Proportion der Atomenvolume $= 1 : 1{,}68 : 3{,}09$ und meint, dass diese *Proportion* vielleicht $= 1 : 2 : 3$ zu setzen sei.

Für die ein und eingliedrigen Feldspathe findet **Rammelsberg** folgende Atomvolume:

a)	Albit	=	1280	=	1,6
b)	Oligoclas	=	1032	=	1,3
c)	Labrador	=	796	=	1
d)	Andesin	=	2806	=	3,5
e)	Anorthit	=	1917	=	2,4

Rammelsberg meint nun, dass b vielleicht gleich c zu setzen sei und dann könne man obiges Verhältniss $= 1:1\frac{1}{2}:2:3$ setzen. Nach **Rammelsberg** wäre also vielleicht: $1{,}68 = 2$; $1{,}3 = 1$; $2{,}4 = 2$; $3{,}5 = 3$ und somit wäre denn die Proportionalität der Atomvolume heteromerer Körper erwiesen!

Was die Atomenvolume der Feldspathe anbelangt, so erlaube ich mir folgendes zu bemerken.

Schon früher habe ich nachgewiesen, dass die Feldspathe, wie andere Mineralien von nahe gleicher Form und verschiedener stöchiometrischer Constitution, als Verbindungen zweier heteromer Moleküle betrachtet werden könnten. Diese Moleküle wären:

$$a = (\dot{R}\ddot{Si}_3 + \dddot{\overline{R}}\ddot{Si}_3)$$
$$b = (\dot{R}\ddot{Si} + \dddot{\overline{R}}\ddot{Si})$$

Orthoclas, Albit $\Big\} = a$

Anorthit, Lepolith, Amphodelith, Bytownit, Latrobit, Indianit $\Big\} = b$

Andesin, Sacharit $\Big\} = \frac{a + b}{2}$

Labrador, Ryacolith $\Big\} = \frac{a + 3b}{4}$

Oligoclas, Loxoclas $\Big\} = \frac{5a + 3b}{4}$

Barsowit $= \frac{a + 7b}{4}$

Da die heteromeren Verbindungen, nicht als chemische Verbindungen, sondern als Molekülar-Gemenge zu betrachten sind, so ändert sich weder die stöchiometrische Constitution,

noch das specifische Gewicht der primitiven heteromeren Moleküle bei ihrem Zusammenkrystallisiren. Die Atomvolume der secundären Feldspathe werden sich also verhalten, wie die Summe der Producte der Atomvolume und ihrer entsprechenden primitiven heteromeren Moleküle durch die Summe der Atome der Verbindung. Die Atomvolume der ein und eingliedrigen Feldspathe werden sich also nach obigen Formeln berechnen lassen, wenn man das Atomvolum des Albits mit a und das des Anorthits mit b bezeichnet.

Es betragen aber die direct gefundenen Atomvolume der Feldspathe bei der Annahme, dass die Kieselsäure bloss 2 Atome Sauerstoff enthalte:

Albit	=	1285
Anorthit	=	642,5
Oligoclas	=	2085
Labrador	=	795
Andesin	=	938

Die nach obigen Formen berechneten Atomvolume betragen aber für:

Oligoclas	=	2087
Labrador	=	802
Andesin	=	973

Die geringen Abweichungen der berechneten Atomvolume von der direct gefundenen, kommen offenbar daher, dass die qualitative Zusammensetzung des Andesins, Labradors und Oligoclases nicht ganz genau der von Verbindungen von Albit und Anorthit entspricht.

Von einer Proportionalität der Atomenvolume nach einfachen Zahlenverhältnissen bei Körpern von gleicher Form, kann also im Allgemeinen keine Rede sein. Dagegen ist es erwiesen, dass die Atomenvolume vieler isomorpher Körper, und wahrscheinlich auch der primitiven heteromeren Moleküle in einfachen Verhältnissen zu einander stehen. Bei den Feldspathen verhalten sich die Atomvolume der primitiven Moleküle a und b genau wie 2 : 1.

XXI.

Untersuchung einer Melasse von Runkelrübenzucker in Bezug auf Futterwerth.

Von

Dr. F. Krocker.

Wenn überhaupt die Kenntniss der Bestandtheile eines jeden Futtermittels in der Landwirthschaft wünschenswerth ist, so wird sie namentlich bei Fütterungsversuchen ein Bedürfniss und hierbei zur Nothwendigkeit, wenn gewisse Nebenproducte technischer Gewerbe als Füttermittel verwerthet werden sollen, da ja nach Betrieb und Material sich die Zusammensetzung erheblich ändern kann. Es ist deshalb auch wohl unzweifelhaft, dass z. B. Pressrückstände von Runkelrüben, Melasse, Branntweinschlempe etc. von verschiedenen Orten leicht einen verschiedenen Werth als Futtermittel zeigen können. Es sind hierbei nicht nur die Mengen der stickstofffreien und stickstoffhaltigen Bestandtheile, sondern auch die Art derselben und bei Futtermitteln, wie Melasse, gewiss ebenfalls die mineralischen Bestandtheile zu berücksichtigen, um so mehr, als unabweisbare Thatsachen lehren, dass eine gewisse Menge von Salzen auf den Nahrungseffect eines Futtermittels erheblichen Einfluss haben kann.

Bei den hier in Proskau von Herrn Administrator Settegast geleiteten Futterungsversuchen, welche mit drei Hammeln angestellt wurden, ergab sich, dass diese Thiere sich in gleichem Körpergewicht und normalem Gesundheitszustand erhielten, wenn täglich statt 2 Pfund Heu pr. Stück nur 1 Pfund Heu mit Zusatz von etwa $\frac{1}{8}$ Pfd. einer Melasse (genau $9\frac{1}{3}$ Loth oder 3 Pfd. Heu = 28 Loth Melasse), welche die Rübenzuckerfabrik in Brieg lieferte, verabreicht wurde. Die Thiere erhielten sich ebenso in demselben Gesundheitszustande und gleichem Gewicht, wenn pr. Stück nur $\frac{1}{2}$ Pfd. Heu und 14 Loth Melasse verfüttert wurden *). Der Preis stellt sich so vortheilhaft, dass mit An-

*) Näheres hierüber: Jahrbuch des landwirthschaftlichen Vereins zu Oppeln. 1851.

wendung dieses Futtermittels bei Schafen im Grossen bereits vorgegangen ist.

Die chemische Untersuchung dieser als Futtermittel hier verwendeten Melasse war hiernach überhaupt wünschenswerth und eine Wiederholung der näheren Bestimmung gewisser Bestandtheile dürfte überdiess nothwendig erscheinen, als im Laufe der Zeit die Bestimmungsmethoden für verschiedene in derselben enthaltene Substanzen bedeutend vervollkommnet wurden.

Die Melasse löste sich unter Zurücklassung einer sehr geringen Menge Kieselerde, Staub etc. klar in Wasser auf, zeigte eine deutliche alkalische Reaction und enthielt nach qualitativer Prüfung an mineralischen Substanzen: Kalk, Magnesia, Eisen, Natron, Kali, Ammoniak, Salpetersäure, Schwefelsäure, Chlor, Kieselerde, Phosphorsäure. Unter den organischen Substanzen wurde besonders der Zuckergehalt einer näheren Prüfung unterworfen; es fand sich nur Rohrzucker, neben durch die alkalische Reaction veranlassten Zersetzungsproducten organischer Verbindungen, ferner stickstoffhaltige organische Substanzen.

A. *Quantitative Bestimmung der mineralischen Substanzen.*

1. Der Wassergehalt der Melasse betrug nach mehrtägigem Trocknen bei 110° C. 14,00 p. C.

2. 20 Grm. Melasse wurden verkohlt und die Kohle mit Platinschwamm verbrannt. Es wurden erhalten 2,345 Grm. Asche oder:

11,725 p. C. ohne Abzug der Kohlensäure
oder: 8,630 p. C. nach Abzug der Kohlensäure.

Hiervon waren in Wasser
löslich 2,062 Grm. = 87,91 p. C. der Asche,
unlöslich 0,283 Grm. = 12,09 p. C. der Asche.

Von 100 Theilen der Asche bestand:

der im Wasser lösliche Theil aus:		der im Wasser unlösliche Theil aus:	
Chlornatrium	12,92	Kali	1,70
Natron	2,34	Natron	0,17
Kali	47,88	Kohlensaure Kalkerde	9,08
Schwefelsäure	1,53	Kalkerde, Eisenoxyd und Magnesia mit Phosphorsäure verbunden	0,63
Kieselerde	0,85	Phosphorsäure	0,29
Kohlensäure	22,39	Kieselerde	0,22
	87,91		12,09

Einzelne Bestandtheile der Gesammtasche in 100 Theilen:

	ohne Abzug d. Kohlensäure:	nach Abzug d. Kohlensäure:
Chlornatrium	12,92	17,55
Natron	2,51	3,42
Kali	49,58	67,35
Kalkerde	5,08	6,90
Kalkerde, Eisenoxyd, Magnesia, mit Phosphorsäure verbunden	0,63	0,85
Phosphorsäure	0,29	0,39
Schwefelsäure	1,53	2,09
Kieselerde	1,07	1,45
Kohlensäure	26,39	—
	160,00	100,00

In 100 Theilen Melasse sind daher enthalten an mineralischen Substanzen:

Chlornatrium	1,51 p. C.
Natron	0,30 —
Kali	5,82 —
Kalkerde	0,59 —
Kalkerde, Eisenoxyd, Magnesia mit Phosphorsäure verbunden	0,07 —
Phosphorsäure	0,03 —
Schwefelsäure	0,18 —
Kieselerde	0,13 —
	8,63 —

B. *Quantitative Bestimmung des Zuckers* *).

Es war nach der Kupferprobe nur Rohrzucker vorhanden. In drei verschiedenen Bestimmungen wurde nach der Methode von Fehling erhalten:

1) 33,8 p. C. Rohrzucker
2) 34,8 — —
3) 35,2 — —

Es giebt sich als Mittel 34,6 p. C. Rohrzucker.

Bei einem Versuch in der hiesigen Brennerei die Melasse zur Spiritusfabrication zu benutzen, ergab sich ein, diesem Zuckergehalt zwar entsprechender Spiritusertrag, doch hatte er als Product einen, wenn auch nur in geringem Grade von dem Kartoffelspiritus verschiedenen Geruch, welcher durch längeres Lagern sich wohl vermindern möchte.

---

*) Siehe die spätere Anmerk.

C. *Quantitative Bestimmung des Stickstoffs der organischen Substanz sowie des Gehaltes an Ammoniak.*

1. Zur Bestimmung des in der Melasse enthaltenen Ammoniaks wurde die Substanz mit wenig Wasser verdünnt und mit Weingeist und etwas Salzsäure versetzt. Der in der filtrirten Flüssigkeit durch Platinlösung erhaltene Niederschlag, welcher das Kali und Ammoniak enthielt, wurde gewogen und hierauf in beiden Fällen vorsichtig geglüht; der Rückstand sodann in Königswasser gelöst und im Wasserbade mit Platinchlorid zur Trockne verdampft, hierauf das erhaltene Kaliumplatinchlorid gewogen. Die Differenz zwischen der ersten und der zweiten Wägung gab den Gehalt an Ammoniumplatinchlorid.

1) 1 Grm. Melasse gab 0,318 Grm. Platinsalze und hierin 0,298 Grm. Chlorplatinkalium, es bleibt für Chlorplatinammonium 0,020 Grm.

2) 1 Grm. Melasse gab 0,319 Grm. Platinsalze und hierin 0,300 Grm. Chlorplatinkalium, es bleibt für Chlorplatinammonium daher 0,019 Grm.

In letzterer Bestimmung ist der Kaligehalt sehr nahe gleich (5,78 p. C.) dem in der Analyse gefundenen und nehmen wir diese Bestimmung als maassgebend, so entsprechen 0,019 Grm. Chlorplatinammonium 0,144 p. C. Ammoniak der Melasse, welche 0,118 Grm. Stickstoff enthalten.

2. Der Stickstoffgehalt der organischen Substanz konnte nun durch Verbrennung mit Natronkalk ermittelt werden.

0,376 Grm. bei 110° C. getrockneter Substanz gaben 0,124 Grm. Platinsalmiak und 0,054 Grm. Platin. Hiernach betrug der sämmtliche Stickstoffgehalt überhaupt 1,774 p. C. für 100 Theile der lufttrocknen Melasse. Nach Abzug der in dem Ammoniak der Melasse enthaltenen 0,118 Grm. Stickstoff bleibt 1,656 p. C.
als Stickstoffgehalt der organischen Substanz.

Die Melasse enthält mithin:

Rohrzucker	34,60 p. C.
Zersetzungsproducte des Zuckers etc. Stickstoffhaltige organische Substanz (von 1,656 Stickstoffgehalt für 100 Theile lufttrockne Melasse)	42,63 —
Mineralische Substanz incl. Ammoniak	8,77 —
Wasser	14,00 —
	100,00 —

In dem zugleich mit Melasse verfutterten lufttrocknen Heu waren im Mittel 13,9 p. C. Wasser und 6,02 p. C. mineralische Substanzen (nach Abzug von 0,48 Kohlensäure der Asche) enthalten. Die Verbrennung mit Natronkalk ergab einen Stickstoffgehalt im lufttrocknen Heu von 1,25 p. C. Bei fast demselben Wassergehalt enthält die Melasse eine grössere Menge stickstoffhaltiger Substanz, eine grössere Menge sämmtlich in Wasser löslicher Salze und Zucker in erheblicher Menge, sämmtliche Substanzen *aber in einer leicht assimilirbaren Form.* Aus dem Stickstoffgehalt allein verglichen mit dem des Heues würde sich kein Futterwerth berechnen lassen, welcher mit dem wirklichen Effect übereinstimmt, die leichtere Verdaulichkeit der in der Melasse enthaltenen Substanzen giebt unter den angeführten Verhältnissen diesem Futtermittel jedenfalls einen relativ höheren Werth.

Proskau, im Januar 1851.

Anmerk. Der bedeutende Rohrzuckergehalt zeigt sich als solcher ebenfalls, wenn die Melasse mit heissem starkem Alkohol behandelt wird. Nach Verdunsten der alkoholischen Auflösung bleibt ein süss-salzig schmeckender alkalischer Rückstand, welcher Zucker, Chlor, Alkalien und Kalk enthält, und durch diese Salze an der deutlichen Krystallisation gehindert ist. Der gelblich gefärbte Rückstand in Wasser gelöst dreht die Polarisationsebene rechts. Die Auflösung zeigt gegen Kalk, sowie Bleisalze das Verhalten der Rohrzuckerlösungen. Die Melasse selbst mit überschüssigem Kalk geschüttelt, giebt nach Filtration und Erhitzen der Lösung die Ausscheidung von Zuckerkalk. Eine Auflösung der Melasse mit neutralem essigsaurem Bleioxyd versetzt, giebt einen starken dunkelfarbigen Niederschlag, welcher die organischen Säuren enthält, an welche die grosse Menge des Kali's der Asche wohl gebunden ist, auch Apoglucinsäure, welche einen grossen Antheil an der dunklen Färbung der Masse hat. Näheres hierüber behalte ich mir vor später mitzutheilen. Basisch essigsaures Bleioxyd fällt den Zucker.

XXII.

Analysen wasserhaltiger Thonerdesilicate.

Von

Salvétat.

(Journ. de Chim. et de Phys. XXXI. p. 102.)

In einer früheren Abhandlung*) haben Damour und ich die Analyse eines wasserhaltigen Thonerdesilicates von Montmorillon bekannt gemacht, welches Mineral wir mit dem Namen Halloysit bezeichnet haben. Seitdem habe ich verschiedene Proben von Substanzen mit gemeinsamen Eigenschaften aber von verschiedenen Localitäten, mit dem Halloysit von Montmorillon in Beziehung bringen können. Die Classification und die Untersuchung dieser Substanzen ist der Zweck gegenwärtiger Abhandlung.

Halloysit von Saint-Jean de Colle.

Die mir zu Gebote stehende Probe war mir von Herrn Descloizeaux übergeben und bei Saint-Jean de Colle in der Nähe von Thiviers (Dordogne) gefunden worden.

Dieses Mineral ist sehr weich, seifenartig, nicht so rosenroth gefärbt wie der Halloysit von Montmorillon, nicht schmelzbar vor dem Löthrohr, zertheilt sich leicht in Wasser, ohne jedoch mit demselben wie die Thonarten eine plastische Masse zu bilden. In der Rothglühhitze verliert dieses Mineral seine Farbe.

Mit Wasser zusammengebracht zerspringt es unter Entwickelung kleiner Luftbläschen in kleine Stückchen und verbreitet den bekannten Thonerdegeruch. Derselbe Geruch ist zu bemerken, wenn man die Substanz zur Verjagung des darin enthaltenen Wassers erhitzt.

Wenn es in einer Röhre erhitzt wird, so giebt es viel Wasser aus und wird blassgrau. Im Phosphorsalz löst es sich leicht auf und hinterlässt ein voluminöses Kieselsäureskelett.

*) D. Journ. XLII. p. 454.

Siedende Schwefelsäure greift das Mineral an; in der von der Kieselsäure getrennten Lösung findet man Thonerde, eine geringe Menge Eisenoxyd, kleine Quantitäten von Kalk und Talkerde und endlich geringe Mengen von Alkalien.

In Bezug auf seine physikalischen Eigenschaften und seine Bestandtheile ist demnach dieses Mineral den Halloysiten von Confolens und Montmorillon gleich. Bei der Analyse wurde auch dieselbe procentische Zusammensetzung gefunden.

Analyse. Die quantitative Analyse wurde auf zweierlei Weise ausgeführt. Das eine Mal wurde die mit kohlensaurem Natron aufgeschlossene Substanz mit Chlorwasserstoffsäure behandelt (A), das andere Mal das geschlemmte Mineral in siedender concentrirter Schwefelsäure gelöst (B).

A. Nach dieser Methode wurden das durch Glühen ausgetriebene Wasser, die Kieselerde, die Thonerde, das Eisenoxyd, der Kalk, die Talkerde und die Alkalien direct bestimmt. Die Kieselerde wurde zur Controle ein zweites Mal bestimmt.

B. Die zweite Methode wurde zur Bestimmung der Kieselerde, der Thonerde, des Kalkes, der Talkerde und der Alkalien benutzt. Die Trennung dieser verschiedenen Körper wurde auf die gewöhnliche Weise ausgeführt.

Es wurden auf diese Weise gefunden:

	Kohlensaures Natron.		Schwefelsäure.
Gallertartige Kieselerde	0,0096		—
Quarzähnliche Kieselerde	—		0,0104
Wasser	0,2620		—
Kieselerde	0,4525	0,4580	0,4561
Thonerde	0,2240		0,2280
Eisenoxyd	0,0105		—
Manganoxydul	Spuren		—
Kalk	0,0166		0,0166
Talkerde	0,0030		—
Kali	—		0,0004
Natron	—		0,0006

Durch Behandeln mit einer verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron wurde eine kleine Menge gallertartiger Kieselsäure ausgezogen, durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure eine geringe Quantität Kieselsäure als Quarz bestimmt.

Diese Zahlen geben im Mittel:

		Sauerstoff.		Verhältniss.
Gallertartige Kieselerde	0,0096			
Quarzähnliche Kieselerde	0,0104			
Wasser	0,2620		0,2328	28
Kieselerde	0,4555		0,2360	38
Thonerde	0,2260	0,1055	0,1087	16
Eisenoxyd	0,0105	0,0032		
Kalk	0,0166	0,0046	0,0600	1
Talkerde	0,0030	0,0012		
Kali	0,0004	0,0001		
Natron.	0,0006	0,0001		
Verlust	0,0054			
	1,0000			

Der Sauerstoff der Basen mit einem Atome giebt verglichen mit dem Sauerstoff der Basen mit 3 Atomen, mit dem Wasser und der Kieselerde, ungefähr die Verhältnisse 1:16:38:38, aus welchen folgende Formel gezogen werden kann:

$$3(\dot{C}a, \dot{M}g, \dot{K}, \dot{N}a)\,\dddot{Si}_2 + 16\,(\ddot{\bar{A}}l, \ddot{\bar{F}}e)\,\dddot{Si}_2 + 114\,\dot{H}$$

d. h.

$$3\dot{R}\,\dddot{Si}_2 + 16\,\ddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}_2 + 114\dot{H}.$$

Man kann, wenn man die Silicate mit einem Atom als nicht zum Mineral gehörig betrachtet, aus Gründen, die ich früher bei Gelegenheit des Halloysits von Montmorillon angegeben habe, das erste Glied weglassen, so dass daraus folgende Formel entsteht:

$$\ddot{\bar{R}}\,\dddot{Si}_2 + 7\dot{H}$$

Diese Formel ist genau dieselbe, welche die Zusammensetzung des bei 16° getrockneten Halloysits von Montmorillon ausdrückt.

Dufrénoy machte im Jahre 1833*) die Zusammensetzung mehrerer wasserhaltigen Thonerdesilicate bekannt. Unter den von ihm analysirten Silicaten finden sich zwei, welche sich den Halloysiten von Montmorillon und Saint-Jean de Colle zu nähern scheinen. Der von Saint-Jean de Colle ist daselbst unter dem Namen *Saint-Martin de Thiviers* angeführt. Die Beschreibung, welche Dufrénoy von diesem Minerale liefert, macht es wahrscheinlich, dass derselbe die nämliche Substanz, nur von einem verschiedenen Punkte der geologischen Formation, in welcher dieses Mineral vorkommt, ist.

---

*) *Annales des Mines, 3e Serie, III., 393.*

Dufrénoy fand in dem Halloysit von Montmorillon 0,08 Eisenoxyd; Damour und ich fanden nur 0,0074. Die beiden Analysen stimmen auch übrigens nicht mit einander überein.

Der Halloysit von Saint-Martin gab ferner nicht dieselben Quantitäten, die ich bei der Analyse des Halloysits von Saint-Jean de Colle in Bezug auf das Wasser, die Thonerde und die Kieselerde gefunden habe. Ob diese Variationen in der Zusammensetzung dieser Substanzen so bedeutend sein können, dass Proben aus derselben Formation so beträchtliche Unregelmässigkeiten darbieten, diess ist eine Frage, die in Bezug auf die Thonerdehydrosilicate seit langer Zeit die Aufmerksamkeit der Geologen erregt hat.

Halloysit von einem unbekannten Fundorte.

Die untersuchte Probe war mir von Herrn Alexander Brongniart ohne Angabe des Fundorts übergeben worden. Dieselbe zeigte alle Eigenschaften der Halloysite von Confolens, Montmorillon und Saint-Jean de Colle, ist aber weit mehr roth gefärbt, als die genannten Species. Ich beschränke mich demnach darauf, die Analyse anzuführen. Es ist zu erwähnen, dass die gallertartige Kieselerde fast gänzlich fehlte; sie bestätigte die Ansicht, die schon früher über die zufällige Gegenwart dieser Verbindung ausgesprochen worden ist.

Analyse. Die Analyse wurde mit kohlensaurem Natron und mit Schwefelsäure ausgeführt; sie führte zu folgenden Resultaten:

	Kohlens. Natron.		Schwefelsäure.
Wasser	0,2670		0,2670
Kieselerde	0,4300	0,4520	0,4610
Thonerde	0,2400		0,2400
Eisenoxyd	0,0135		—
Kalk	0,0083		—
Talkerde	0,0009		—
Alkalien	—		0,0093

Diese Zahlen geben im Mittel:

			Sauerstoff.	Verhältnisse.
Kalk	0,0083			
Talkerde	0,0009			
Wasser	0,2670		0,2393	24
Kieselerde	0,4544		0,2360	22
Thonerde	0,2400	0,1121	0,1162	11
Eisenoxyd	0,0135	0,0041		
Alkalien	0,0093			
Verlust	0,0065			

Diese Verhältnisse führen zu der Formel:

$$11\dddot{\overline{A}}l\,\dddot{S}i_2 + 72\dot{H} \text{ oder } \dddot{\overline{A}}l\dddot{S}i_2 + 7\dot{H}.$$

In dieser Formel ist das Wasser in einem geringen Ueberschusse vorhanden, die Kieselerde ist bei dem Versuche etwas zu hoch ausgefallen. Man darf aber nicht vergessen, dass etwas Kieselerde in Verbindung war mit geringen Mengen von Kalk, Talkerde und Alkalien, welche in dem Mineral enthalten sind. Es ist ferner nicht unmöglich, dass diese Substanz etwas Thonerde mechanisch beigemengt enthalte.

Die vorstehende Formel ist die des Halloysits von Saint-Jean de Colle.

Bemerkungen. Die Zusammensetzung des in den Substanzen dieser Species eingeschlossenen Thonerdesilicates, kann ziemlich leicht bestimmt werden, wenn man der fremden Kieselerde, gleichviel in welcher Form dieselbe darin enthalten, Rechnung trägt.

Die genaue Bestimmung des Wassers ist nicht so leicht. Wenn man die Silicate der Basen mit einem Aequivalent Sauerstoff, als dem Mineral nur beigemengt, eliminirt, so kann man nicht das Wasser berechnen, das denselben zukommt. Wir haben dieselben als wasserfreie Silicate angesehen, was wahrscheinlich nicht der Fall ist. Die gallertartige Kieselsäure ferner ist ohne Zweifel als Hydrat vorhanden, obgleich dieselbe ihre Löslichkeit in verdünnten kohlensauren Alkalien selbst nach dem Glühen noch beibehalten kann. Die freie Thonerde, die ebenfalls in dem Gemenge enthalten sein konnte, wie aus mehreren Analysen hervorzugehen scheint, ist ebenfalls als Hydrat vorhanden.

Ich will daher der vorgeschlagenen Formel keinen grösseren Werth beilegen, als sie verdient. Die Quantität Wasser, nach welcher ich mich zur Aufstellung der Formel entschlossen habe, darf nicht als das Maximum betrachtet werden.

Die materielle Schwierigkeit, Verbindungen dieser Art auf den nämlichen Hydratationszustand zurückzuführen, da dieselben je nach dem Feuchtigkeitszustand und der Temperatur der Atmosphäre ihr Gewicht mit Leichtigkeit vermindern oder vermehren, ist ebenfalls ein Grund, weshalb man über die Anzahl der Wasseraequivalente, die mit dem Thonerdesilicat verbunden sind, keine völlige Gewissheit erlangen kann.

Es entsteht sogar die Frage, ob nicht jenseits einer gewissen Grenze, das Wasser nicht vielmehr hygroskopisches, als Verbindungswasser ist.

Ich versuchte unter gewissen Bedingungen der Temperatur und der Trockenheit die Wassermengen in den Halloysiten von Montmorillon, Saint - Jean de Colle und des mir von Herrn Brongniart übergebenen Stücks zu bestimmen:

Der Verlust betrug

1) nach dem Trocknen von + 16 — + 100° in feuchter Luft;

2) nach dem Trocknen bei 100° in feuchter Luft bei derselben Temperatur und dann in trockner Luft;

3) nach dem Trocknen von 100° bis zum Rothglühen, bis nach neuem Glühen kein Gewichtsverlust mehr stattfand.

	1.	2.	3.	Totalverlust.
Halloysit von Saint-Jean	0,1120	0,0400	0,1100	0,2620
Halloysit von Montmorillon	0,1125	0,0465	0,1110	0,2600
Halloysit unbekannten Ursprungs	0,1100	0,0470	0,1000	0,2670

Diese Zahlen führen ungefähr zu folgenden Formeln:

Bei 16° getrocknet $\dddot{Al}\dddot{Si}_2+7\dot{H}$

Bei 100° in feuchter Luft $\dddot{Al}\dddot{Si}_2+4\dot{H}$

Bei 100° in trockner Luft $\dddot{Al}\dddot{Si}_2+3\dot{H}$

Ich sprach so eben von der Schwierigkeit, genau das in den Silicaten enthaltene Wasser zu bestimmen. Dieser Ursache, nebst der Gegenwart der freien Kieselsäure unter verschiedenen Zuständen mag es zuzuschreiben sein, dass bis jetzt die wahre Natur dieser Substanzen nicht ermittelt werden konnte; ich glaube aber an die Möglichkeit, dass diese Silicate eines Tages durch eine oder zwei allgemeine Formeln repräsentirt werden können. Es wäre selbst von Interesse zu versuchen, ob diejenigen, welche einen Ueberschuss von Thonerde enthalten über die Menge, welche ich in den in dieser Abhandlung erwähnten Halloysiten gefunden habe, nicht einen Theil der Thonerde an verdünnte ätzende Alkalien abgeben. Es würde dann ohne Zweifel diese eigenthümliche Anomalie in der Zusammensetzung aller dieser wasserhaltigen Thonerdesilicate verschwinden, welche dem einfachen Gesetze der bestimmten Proportionen Hohn zu sprechen scheinen.

Smectit von Condé.

In der *Sammlung* von Thonarten der Porcellanmanufactur

zu Sèvres befindet sich eine Probe einer erdigen Substanz aus Condé bei Houdan (Seine-et-Oise). Diese Substanz ist grünlich, von nicht homogenem Ansehn, da man darin zwei Massen, eine ungefärbte und eine meergrüne bemerken kann. In der Masse sind hie und da einige deutliche Krystalle von schwefelsaurem Kalk eingesprengt.

Bei einem gewissen Feuchtigkeitszustande erscheint die Masse durchscheinend und gleichsam gallertartig; die Substanz haftet an der Zunge. Mit Wasser befeuchtet, verbreitet sie einen Geruch nach Thonerde und zerfällt wie alle Halloysite in Stückchen, welche mit Wasser angerührt das Ansehn eines flockigen Niederschlags haben.

Diese Substanz bildet mit Wasser eine sehr plastische Masse; durch diese Eigenschaft entfernt sich dieselbe von den Halloysiten und nähert sich der Walkererde (*Terre à foulon, argile smectique*).

Die weisse Substanz verhält sich in jeder Beziehung wie die grüne; dasselbe gilt von den chemischen Eigenschaften. Sie bestehen beide aus Wasser, Kieselerde und Thonerde.

Bei der Analyse erhielt ich folgende Resültate:

Analysen. Die Analyse erstreckte sich auf die grünliche Substanz, da die weisse Varietät genau dieselbe Zusammensetzung zeigte; letztere verlor nämlich 0,218 ihres Gewichtes durch Glühen und enthielt 0,446 Kieselsäure; ähnliche Quantitäten gab die grünliche Substanz. Eine Analyse, welche mit dem rohen Gemenge beider Varietäten angestellt wurde, gab, wie man sogleich sehen wird, dieselbe Zusammensetzung.

Der gallertartigen Kieselerde, welche durch eine verdünnte Lösung von kohlensaurem Natron getrennt werden konnte, wurde Rechnung getragen. Kieselerde als Quarz war nicht vorhanden.

		Sauerstoff.	Verhältniss.	Aequiv.
Gallertartige Kieselerde	0,0150	—	—	—
Wasser	0,2170	0,1908	2,5	7½
Kieselerde	0,4300	0,2234	3	3
Thonerde	0,3250	0,1518	2	2
Eisenoxydul	0,0120	—	—	—
Kalk	0,0102	—	—	—
Talkerde	0,0030	—	—	—
Alkalien	0,0040	—	—	—
	1,0162			

Diese Resultate stimmen ziemlich genau mit folgender Formel überein:

$$\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}_3 + 7\tfrac{1}{2}\dot{H}$$

Das rohe Gemenge beider Substanzen gab nach dem Austrocknen bei 100° in feuchter Luft, bei Vernachlässigung des Eisenoxydes, des Kalkes und der Talkerde:

		Sauerstoff.	Verhältniss.	Aequiv.
Wasser	0,1650	0,1460	1,8	$5\frac{1}{2}$
Kieselerde	0,4450	0,2316	3	3
Thonerde	0,3500	0,1600	2	2

Die grüne, bei 100° in einem Strome trockner Luft getrocknete Substanz gab:

		Sauerstoff.	Verhältniss.	Aequiv.
Wasser	0,1350	0,1200	1,6	$4\frac{1}{2}$
Kieselerde	0,4300	0,2234	3	3
Thonerde	0,3250	0,1518	2	2

Die Substanz von Condé kann mithin verschiedene Wassermengen enthalten, die von den Bedingungen, unter denen das Trocknen vor sich ging, abhängig sind.

Sie lässt sich repräsentiren:

bei + 16° getrocknet	$\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}_2 + 7\frac{1}{2}\dot{H}$
bei + 100° in feuchter Luft getrocknet	$\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}_2 + 5\frac{1}{2}\dot{H}$
bei + 100° in trockner Luft getrocknet	$\dddot{\bar{Al}}\dddot{Si}_2 + 4\frac{1}{2}\dot{H}$

Sie unterscheidet sich daher von den Halloysiten wesentlich durch ihre Zusammensetzung. Da sie aber mit Wasser eine plastische Masse giebt, welche Eigenschaft die Thonerdesilicate nicht besitzen, und sich durch ihre Eigenschaften der Walkererde anschliesst, so schlage ich für dieselbe den Namen *Smectit* von *Condé* vor und behalte den Namen Smectit für die Thonerdesilicate von der Formel

$$\dddot{\bar{Al}}_2\dddot{Si}_3 + Aq.$$

bei, welche durch ihre Eigenschaften sich in die Mitte zwischen die Halloysite und die eigentlichen Thonarten stellen. Sie bilden den natürlichen Uebergang von den Substanzen der ersten Art zu der der zweiten.

Lenzinit von Vilate.

Der Untersuchung der vorstehenden Substanzen glaubte ich die eines interessanten Körpers folgen lassen zumüssen, welchen

ich von Herrn Descloizeaux erhalten habe und von demselben in den Pegmatiten von Chanteloube gefunden worden ist.

Vorkommen. Um sich über das Wesen dieses Körpers Aufklärung zu verschaffen, braucht man sich nur an die Natur der Felsart zu erinnern, in welcher derselbe eingesprengt vorkommt.

Die folgenden geologischen Details entlehne ich aus einer Notiz, welche das Mineral begleitete.

„In den Pegmatiten, aus welchen Herr Alluaud zu Vilate bei Chanteloube (*Haute Vienne*) die feldspathartigen Substanzen gewinnt, welche als Bestandtheil der Porcellanmasse benutzt werden, hat man schon eine grosse Anzahl seltener und interessanter Mineralien gefunden. Diese Mineralien befinden sich gewöhnlich eingesprengt in den kugelförmigen Massen, aus denen die grösste Menge des Steinbruches von Vilate besteht. Diese Massen sind mehr oder weniger gross, bestehen aus deutlich angegebenen concentrischen Schichten; in der Mitte derselben trifft man häufig Krystalle von grünem Aquamarin, während der äussere Theil aus Quarz oder aus Glimmer besteht.“

„Bei einer Excursion, die Herr Alluaud und ich im vorigen Herbst anstellten, bemerkten wir, dass die Zwischenräume zwischen diesen kugligen Massen mit einer feinen Substanz ausgefüllt waren. Die ziemlich regelmässige Schichtung, die Gleichförmigkeit und das Vorkommen in den Pegmatiten veranlassten mich, diese Substanz einer speciellen Prüfung zu unterwerfen. Sie war von graubrauner Farbe, nahm durch den Druck des Fingers Eindrücke an und zeigte keine Plasticität; nach dem Austrocknen an der Luft hatte sich die Farbe etwas verändert; die Substanz hatte sich etwas zusammengezogen, besass aber immer noch hinlängliche Härte, um durch den Nagel Politur anzunehmen.“

Verhalten. Diese Substanz wurde behufs der Ermittelung ihrer Zusammensetzung folgenden Versuchen unterworfen.

In einer verschlossenen Röhre verminderte sich ihr Gewicht, und zu gleicher Zeit setzten sich Wassertröpfchen in reichlicher Menge an den Wänden der Röhre ab. Beim Glühen nahm sie eine röthliche Färbung an. Sie ist vor dem Löthrohre unschmelzbar; im Phosphorsalz löst sie sich zum Theil auf und hinterlässt ein Kieselsäureskelet.

Schwefelsäure entfärbt sie in der Wärme, löst sie zum Theil auf und hinterlässt einen weissen, unschmelzbaren, nach dem Glühen in verdünntem kohlensauren Natron löslichen Rückstand. Derselbe besteht aus Kieselerde.

Die filtrirte Lösung enthält eine farblose Substanz, die durch Ammoniak fällbar und in Aetzkali vollständig löslich ist; sie ist unschmelzbar und giebt, nachdem eine kleine Menge Eisenoxyd abgeschieden worden ist, mit salpetersaurem Kobaltoxydul die blaue Färbung, durch welche Thonerde erkannt wird.

Die Lösung wird ferner durch oxalsaures Ammoniak und ebenfalls in geringer Menge durch phosphorsaures Natron und Ammoniak gefällt.

Verdünntes kohlensaures Natron nimmt aus dem geschlemmten Mineral eine kleine Menge gallertartiger Kieselsäure auf; siedende Schwefelsäure macht eine kleine Menge Kieselerde als Sand frei.

Aus Vorstehendem folgt, dass das Mineral von Vilate wesentlich aus Wasser, Kieselerde und Thonerde besteht, also ein wasserhaltiges Thonerdesilicat ist, welches Spuren von Kalk-, Talkerde- und Kalisilicaten, so wie kleine Mengen von gallertartiger Kieselerde und etwas Sand enthält.

Wenn die chemischen Eigenschaften diese Substanz den Thonarten nähern, so wird dieselbe durch ihre physikalischen Eigenschaften von den genannten Körpern entfernt. Mit Wasser zusammengebracht, zertheilt sie sich nicht, wird am Rande etwas opalisirend, bildet aber keine plastische Masse; das Pulver ist sandartig.

Chlorwasserstoffsäure greift diese Substanz stärker als die gewöhnlichen Thonarten aber ohne Aufbrausen an.

Sie enthält eine gewisse Menge Wasser, welche 0,165 vom Gewicht der bei 100° getrockneten Substanz beträgt und selbst bis zu 0,250 vom Gewichte der nur bei 16° getrockneten Substanz gehen kann. Es ist klar, dass sie in dem Steinbruche im weichen Zustande noch mehr Wasser enthält. Es ist eigenthümlich, dass die Substanz nicht wieder in den weichen Zustand übergeht, sobald sie denselben einmal verloren hat. Im trocknen Zustande haftet sie an der Zunge, lässt sich schaben, wird aber durch Glühen so hart, dass sie Glas ritzt.

Analyse. Die Analyse dieser Substanz wurde wie gewöhnlich ausgeführt und dabei die Kieselerde als Gallerte und als Quarz berücksichtigt.

	Kohlensaures Natron.		Schwefelsäure.
Gallertartige Kieselsäure	0,0200	—	—
Quarz	—	—	0,0164
Wasser	0,2156	—	—
Kieselsäure	0,3630	—	0,3636
Thonerde	0,3600	0,3640	—
Eisenoxyd	0,0195	—	—
Kalk	Spuren	—	—
Talkerde	0,0018	—	—
Alkalien	—	—	0,0050

Aus diesen Zahlen ergiebt sich folgende Zusammensetzung und folgende Verhältnisse:

			Sauerstoff.	Verhältniss.
Gallertartige Kieselsäure	0,0200		—	—
Quarz	0,0164		—	—
Wasser	0,2150		0,1902	3
Kieselerde	0,3636		0,1889	3
Thonerde	0,3600	0,1682	0,1743	3
Eisenoxyd	0,0195	0,0061		
Talkerde	0,0018	—	—	—
Alkalien	0,0050	—	—	—
	1,0013.			

Diese Zusammensetzung führt zu der Formel:

$$\dddot{Al}\dddot{Si} + 3\dot{H}$$

Das Wasser ist etwas zu hoch ausgefallen; die Kieselerde ist in geringem Ueberschuss; da aber kleine Mengen von Kalk, Talkerde und Alkalien gefunden, die wahrscheinlich an Kieselerde gebunden vorhanden waren, so glaube ich, dass vorstehende Formel gerechtfertigt erscheint.

Ich versuchte, den Hydratationszustand des bei 100° getrockneten Minerals zu untersuchen. In einer trocknen Atmosphäre und der Temperatur des siedenden Wassers, verliert dieses Mineral 0,05 seines Gewichts und enthält noch 0,165 Wasser; diese Menge entspricht 0,146 Sauerstoff, was folgende Verhältnisse für den Sauerstoff des Wassers, der Kieselerde und der Thonerde für diese Temperatur giebt: 15 : 18 : 18; daraus folgt die Formel:

$$6\dddot{Al}\dddot{Si} + 15\dot{H} \text{ oder } \dddot{Al}\dddot{Si} + 2\tfrac{1}{2}\dot{H}.$$

John*) fand in einer bei Kall gefundenen Substanz, die unter dem Namen *Lenzinit* von *Kall* (in der Eifel) bekannt ist:

Wasser	25,0
Kieselerde	39,5
Thonerde	37,5
	102,0

Diese Zahlen kommen den von mir gefundenen sehr nahe. Da die Eigenschaften und das Vorkommen dieser beiden Thonerdesilicate eine Beziehung zwischen beiden gestattet, so schlage ich vor, dieselben unter dem Namen *Lenzinit* zusammenzufassen und das Mineral von Chanteloube mit dem Namen *Lenzinit* von *Vilate* zu bezeichnen. Das Mineral stellt sich dann dem Erinit Thomsons zur Seite, dessen physikalische Eigenschaften es zeigt, ohne jedoch dieselbe Zusammensetzung zu besitzen.

XXIII.
Versuche über Vegetation.

Von

Cloëz und **Gratiolet.**

(Compt. rend. XXXI. p. 626.)

Es ist längst bekannt, dass die grünen Pflanzentheile die Kohlensäure der umgebenden Luft zersetzen und daraus Sauerstoff frei machen. Die unter dem Wasser lebenden Pflanzen zeigen diese Eigenschaft besonders in hohem Grade und entwickeln in verhältnissmässig kurzer Zeit und unter den normalen Bedingungen der Existenz eine sehr grosse Menge Sauerstoff. Dieses Factum veranlasste uns zu unseren ersten Versuchen diese Pflanzen zu wählen; wir benutzten mehrere Arten von *Potamogeton, Naias, Ceratophyllum, Myriophyllum* und mehrere Conferven.

Aus unseren Versuchen können wir folgende Schlüsse ziehen:

1. Einfluss des Lichtes. Die Sauerstoffentwickelung ist sehr bedeutend im Sonnenlichte, namentlich bei diffusem Lichte,

*) John's chem. Schriften. V. p. 197.

null im Dunkeln. Im letzteren Falle lassen die angeführten Pflanzen, der allgemein verbreiteten Ansicht zuwider, nicht die geringste Spur von Kohlensäure entweichen.

Wir versuchten vergleichungsweise die Wirkung gefärbter Gläser auf die Zersetzung der Kohlensäure durch die grünen Pflanzentheile zu bestimmen; so weit uns die Schwierigkeit der Versuche zu schliessen erlaubt, ist die Lebhaftigkeit der Erscheinung im Maximum, wenn man ungefärbtes mattes Glas anwendet, sodann kommt gelbes, dann farbloses durchsichtiges Glas, dann rothes, grünes und zuletzt blaues. Wir haben uns überzeugt, dass diese Differenzen nicht von Temperaturunterschieden herrühren.

2. *Einfluss der Temperatur.* Die Zersetzung der Kohlensäure durch die dem Lichte ausgesetzten Wasserpflanzen in einem Medium, dessen Temperatur sich von +4° C. steigert, fängt nicht unter 15° an und scheint bei 30° ihr Maximum erreicht zu haben.

Die Zersetzung der Kohlensäure durch dieselben Pflanzen in einem Mittel, dessen Temperatur von 30° an abnimmt, fährt fort bei 14, 13, 12 und 11 Grad vor sich zu gehen und hört vollständig bei +10° auf.

Dieses Resultat stimmt vollkommen mit den Schlüssen überein, welche Chevreul aus seinen Beobachtungen über die Circulation und das Aufsteigen des Saftes in den Pflanzen zieht*).

3. *Einfluss der Zusammensetzung des umgebenden Mittels.* Die Vegetation der erwähnten Wasserpflanzen geht mehrere Monate lang in lufthaltigem und jeden Tag erneutem Seinewasser vor sich.

In Flusswasser, das durch Sieden von der Luft befreit worden ist und nur noch Kohlensäure in demselben Verhältniss wie das Seinewasser enthält, und ebenfalls jeden Tag erneuert wird, ist die Zersetzung anfangs sehr lebhaft, sie lässt aber sehr bald nach und hört nach Verlauf von vier bis fünf Tagen vollständig auf.

Nach dieser Zeit ist die Intensität der grünen Farbe merkwürdig geschwächt. Die Phasen dieser Erscheinung sind bemerkenswerth. Anfangs beobachtet man, dass das sich entwickelnde

*) *Journal des Savants; Mai 1822; p. 302.*

Gas mit einer gewissen Menge Stickstoff gemengt ist; die Quantität des Stickstoffs nimmt aber ab, so dass im Augenblick, wo die Entwickelung aufhört, die sich entwickelnde Luft fast nur reiner Sauerstoff ist. Das Gesammtvolumen des entwickelten Stickstoffs ist beträchtlicher, als das Volumen der Pflanze; analysirt man die Pflanze, so findet man, dass sie bei gleichem Gewicht weit weniger Stickstoff enthält, als ein Theil derselben Pflanze, die nicht zu Versuchen benutzt worden ist.

Diese Thatsachen zeigen, dass während des Vegetationsactes der unter dem Wasser lebenden Pflanzen Stickstoff erzeugt wird, der von der Zersetzung der Bestandtheile der Pflanze herrührt; es ist folglich eine Ausgleichung nothwendig und der freie oder gebundene Stickstoff ist ein für das Leben der Wasserpflanzen unerlässliches Nahrungsmittel.

Wir untersuchten ferner den Einfluss des Ammoniaks und der Ammoniaksalze. Bei unsern Versuchen waren Ammoniak und Ammoniaksalze, die in der Dosis von $\frac{1}{10000}$ des Gewichts im Wasser sich gelöst befanden, stets schädlich. Die Zersetzung der Kohlensäure nahm ab und hielt nach einigen Stunden inne.

Wir können daraus den Schluss ziehen, dass die Pflanze direct den in Wasser gelösten Stickstoff aufnimmt.

4. *Die Bewegung der von der Pflanze absorbirten oder abgegebenen Bestandtheile.* Eine Beobachtung, die Jedermann selbst leicht machen kann, ist die, dass unabhängig von der Lage der Blätter des Potamogeton in Wasser, sich fortwährend kohlensaurer Kalk auf die obere, nie aber auf die untere Seite der Blätter absetzt. Dieses Factum scheint zu zeigen, dass die Absorption der Kohlensäure wesentlich durch die obere Seite der Blätter geschieht.

Der durch die Zersetzung der Kohlensäure erzeugte Sauerstoff befolgt in der Pflanze einen bestimmten Lauf. Er steigt die Blätter hinab den Wurzeln zu. Wenn ein Stengel des Potamogeton mit mehreren Blättern horizontal ins Wasser gesetzt wird, so findet die Gasströmung aus dem Abschnitt statt, welcher dem Wurzelende der Pflanze am nächsten liegt.

XXIV.
Ueber die Zusammensetzung der Luft.

Von

Lewy.

(*Compt. rend. XXXI. p. 725.*)

Seit dem Monat März des Jahres 1850 bin ich unablässig beschäftigt gewesen, die Luft in der Stadt *Santa Fé de Bogota* zu analysiren; einige dabei erhaltene aussergewöhnliche Resultate bezüglich der Quantität der Kohlensäure veranlassen mich zu der gegenwärtigen Notiz. In den Monaten August und September fand ich in 10000 Volumen Luft bis zu 47 Volumen von dieser Säure, während die Quantität derselben in den Monaten März, April, Mai, Juni und Juli nie über 3—4 Volumen in derselben Menge Luft betrug. Ich glaube vollkommen überzeugt zu sein, dass meine Versuche mit Hilfe der genauesten Methoden ausgeführt wurden.

Meine mit der atmosphärischen Luft angestellten Versuche, die ich während meiner Ueberfahrt auf dem atlantischen Ocean auffing, ergeben ein neues Factum; diese Luft nämlich enthielt während des Tages mehr Sauerstoff und mehr Kohlensäure als während der Nacht. Ich glaube nicht, dass dieser Unterschied in der Zusammensetzung schon einmal bemerkt worden ist. Alle meine Analysen geben ohne Ausnahme dasselbe Resultat. Der Unterschied war deutlicher bei hellem Himmel als bei schlechtem Wetter. Ich führe von meinen Analysen zwei an; die Luft war auf dem Meere in grosser Entfernung von dem festen Lande aufgefangen worden:

18. December 1847; drei Uhr Nachmittags; helles Wetter; Ostwind; Temperatur der Luft 24° C; nördliche Breite 21° 9′; westliche Länge 42° 25′.

4. December 1847; drei Uhr Morgens; helles Wetter; Nordwestwind; Temperatur der Luft 13° C; nördliche Breite 47°; westliche Länge 13°.

Zusammensetzung der Luft dem Volumen nach:

	Sauerstoff.	Stickstoff.	Kohlensäure.
18. December, am Tage	21,05973	78,88637	0,0005390
4. December, bei der Nacht	20,96084	79,00660	0,0003336

Der Unterschied ist demnach ein nicht unbedeutender. Da ich die Analysen mit dem Eudiometer von Regnault ausführte, so glaube ich für $\frac{1}{10000}$ Volumen stehen zu können.

Diese grössere Menge Sauerstoff, die sich in der am Tage aufgefangenen Luft findet, kann man durch die Annahme erklären, dass die Sonne, indem sie die Oberfläche des Meeres erwärmt, eine Entwicklung der im Wasser gelösten Luft bewirkt, welche Luft bekanntlich sauerstoffreicher als die atmosphärische Luft ist. Diejenige Luftschicht, welche mit dem Meere in Berührung steht, muss demnach eine Veränderung ihrer Zusammensetzung erleiden.

XXV.
Ueber das Phenol (Phenyloxydhydrat, phenylige Säure.)

Von

August Laurent.

(*Compt. rend. XXXII. p. 60.*)

Wenn man krystallisirte Anissäure mit überschüssigem Aetzbaryt oder Aetzkalk bei Dunkelrothglühhitze destillirt, so zersetzt sich die Säure in Kohlensäure, die mit der Base verbunden in der Retorte zurückbleibt, und in eine flüchtige ternäre Verbindung, *Anisöl*, welches sich vom Phenol nur durch C_2H_2 unterscheidet. Später fand ich, dass das mit der Anissäure isomere salicylsaure Methyloxyd unter denselben Umständen ebenfalls Anisol liefert.

Die Bildung des Anisols aus dem salicylsauren Methyloxyd, einer Verbindung, die man als Salicylsäure betrachten kann, in welcher ein Aequivalent Wasserstoff durch ein Aequivalent des Körpers C_2H_3 ersetzt worden ist, veranlasste mich vor einigen Jahren zu der Annahme, dass das Anisol wohl Methyl-Phenol, d. h. Phenol sein könnte, in welchem H durch C_2H_3 ersetzt sei:

$$\frac{C_{12}H_5O_2}{C_2H_3} = C_{14}H_8O_2$$

Das salicylsaure Aethyloxyd giebt unter der vereinigten Einwirkung von Wärme und von Basen eine mit dem Anisol homo-

loge Verbindung, welche ich mit dem Namen *Phenetol* bezeichnet habe und durch folgende Formel ausgedrückt werden kann:

$$\begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ C_4H_5 \end{matrix} = C_{16}H_{10}O_2$$

Es entsteht nun die Frage: Sind Anisol und Phenetol, welche sich von dem Phenol durch C_2H_2 und $2C_2H_2$ unterscheiden in der That mit dem Phenol homolog oder nur mit den wirklichen homologen Körpern isomer.

Wenn man Ameisensäure auf die verschiedenen bekannten Alkohole einwirken lässt, so erhält man eine Reihe von Verbindungen, welche mit den Namen *ameisensaures Methyloxyd*, *ameisensaures Aethyloxyd* und *ameisensaures Amyloxyd* bezeichnet und durch folgende Formeln dargestellt werden:

$$C_2\,H_2\,O_4 = \text{Ameisensäure} = 4\ \text{Vol. Dampf},$$

$$\begin{matrix} C_2HO_4 \\ C_2H_3 \end{matrix} = C_4\,H_4\,O_4 = \text{Ameisens. Methyloxyd} = 4\ \text{Vol. Dampf},$$

$$\begin{matrix} C_2HO_4 \\ C_4H_5 \end{matrix} = C_6\,H_6\,O_4 = \text{Ameisens. Aethyloxyd} = 4\ \text{Vol. Dampf},$$

$$\begin{matrix} C_2HO_4 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix} = C_{12}H_{12}O_4 = \text{Ameisens. Amyloxyd} = 4\ \text{Vol. Dampf}.$$

Diese Verbindungen unterscheiden sich von der Ameisensäure nur durch C_2H_2, $2C_2H_2$, $5C_2H_2$ und sind isomer mit der Essigsäure, Propionsäure und Capronsäure. Letztere Säuren sind nun mit der Ameisensäure vollständig homolog, denn sie zeigen sich in chemischer Beziehung der Ameisensäure durchaus ähnlich, was bei den vorher genannten Verbindungen nicht der Fall ist.

Ich glaubte, dass eben dasselbe bei dem Anisol und Phenetol stattfinden müsste, welche in Bezug auf ihre Eigenschaften keine Analogie mit dem Phenol darbieten. Nach dieser Ansicht würden sich Anisol und Phenetol zum Phenol verhalten, wie ameisensaures Methyloxyd und ameisensaures Aethyloxyd zur Ameisensäure.

Um diese Frage zu lösen, befolgte ich die neuerdings von Williamson*) angegebene Methode und liess Jodmethyl und Jodäthyl auf Phenol-Kali in verschlossenen Röhren bei einer Tem-

*) S. d. folgende Heft.

peratur von 100—120° einwirken; die Reaction ging ziemlich schnell vor sich und ich erhielt Verbindungen, welche, wie ich mich durch die Analyse und durch Vergleichung der Eigenschaften überzeugte, die vollkommenste Identität mit dem Anisol und Phenetol zeigen. Dieselben Resultate erhielt ich, als ich Phenol - Kali mit methyl- und äthylschwefelsaurem Kali destillirte.

Als ich anstatt des Jodmethyls und Jodäthyls Jodamyl anwandte, erhielt ich eine neue der vorstehenden analoge Verbindung.

Diese Verbindung, welche ich mit dem Namen *Phenamylol* bezeichne, erscheint als helle farblose Flüssigkeit, die leichter als Wasser ist, angenehm aromatisch riecht und zwischen 224° und 225° siedet. Die Analyse dieser Verbindung führt zu der Formel

$$C_{22}H_{16}O_2 = \begin{matrix} C_{12}H_5O_2 \\ C_{10}H_{11} \end{matrix}$$

Rauchende Salpetersäure greift diesen Körper heftig an und verwandelt ihn in ein schweres Oel, das beim Behandeln mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniumsulfhydrat eine krystallisirbare Base giebt, welche mit Säuren krystallisirte Verbindungen eingeht. Diese Base, welche ich mit dem Namen *Nitrophenamylidin* bezeichne, ist mit dem Nitroanisidin homolog.

Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper zu einer rothen Flüssigkeit auf; auf Zusatz von Wasser wird aus dieser Flüssigkeit nichts gefällt; die Flüssigkeit liefert nach dem Behandeln mit kohlensaurem Baryt ein krystallisirtes Salz.

Die Bildung des Anisols, Phenetols und Phenamylols durch die gegenseitige Einwirkung von Jodmethyl, Jodäthyl, Jodamyl und Phenolkali lassen keinen Zweifel über die wahre Constitution dieses Körpers übrig. Diese Verbindungen sind augenscheinlich in Bezug auf das Phenol das, was die verschiedenen zusammengesetzten Aether in Bezug auf die entsprechenden Säuren sind.

Vorstehende Untersuchungen bestätigen demnach die von mir vor einigen Jahren aufgestellte Hypothese über die Constitution des Anisols und Phenetols, nach welcher ich diese Verbindungen als Phenoläther betrachtete.

Schliesslich erwähne ich einer Verbindung, welche ich durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Salicylol (Salicylwasserstoff) erhalten habe.

Diese Verbindung krystallisirt in glänzenden vierseitigen Prismen, die bei wenig gesteigerter Temperatur zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und bei höherer Temperatur zu Nadeln sublimiren. Sie hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften des Parasalicyls.

Ihre Bildung lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$C_{14}H_5ClO_2 + C_{14}H_6O_4 = ClH + C_{28}H_{10}O_6.$$

XXVI.

Ueber die Cyanamidverbindungen.

Von

S. Cloëz und ***Cannizaro.***

(*Compt. rend XXXII. 62.*)

Bineau erhielt beim Zusammenbringen von gasförmigem Chlorcyan und Ammoniakgas eine feste Verbindung, welche er mit dem Namen Chlorcyanammoniak (*Chlorocyanate d'ammoniaque*) bezeichnet und durch die Formel:

$$CyCl, 2(NH_3)$$

ausdrückt.

Als wir vermittelst Chlorcyan und den neuen Basen von Wurtz die dem Ammoniak entsprechenden Verbindungen darzustellen versuchten, erhielten wir Resultate, die uns veranlassten, die von Bineau beschriebenen Versuche zu wiederholen; wir gelangten bald zu der Ueberzeugung, dass das Chlorcyanammoniak nicht als eine chemische Verbindung, sondern als ein Gemenge von Salmiak und einer Amidverbindung betrachtet werden muss, welche letztere von uns isolirt worden ist und unsern Analysen zufolge durch folgende Formeln ausgedrückt wird:

$$Cy, NH_2 \quad N\begin{cases}H_2\\Cy\end{cases} \quad C_2H_2N_2$$

Die Bildung dieses Körpers, welchen wir mit dem Namen *Cyanamid* bezeichnen, lässt sich leicht erklären, denn:

$$CyCl + 2NH_3 = NH_3, ClH + Cy, NH_2$$

Das einfachste Verfahren, Cyanamid darzustellen, besteht darin, einen Strom völlig getrocknetes Chlorcyan durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Aether zu leiten; es setzt sich Salmiak ab, der durch Filtriren getrennt wird; bei der Destillation des Aethers aus dem Wasserbade erhält man als Rückstand vollkommen reines Cyanamid.

Das Cyanamid ist weiss, krystallisirbar, schmilzt bei 40°, kann aber noch weit unter dieser Temperatur flüssig bleiben. Wir bewahrten eine gewisse Menge dieser Substanz im flüssigen Zustande vierundzwanzig Stunden an einem Orte auf, dessen Temperatur nicht höher als 12° stieg; es genügte aber, die Substanz mit dem ausgezogenen Ende einer Pipette zu berühren, um sie sogleich erstarren zu machen.

Bei 150° zeigt das Cyanamid eine merkwürdige Erscheinung; es wird nämlich bei dieser Temperatur unter bedeutender Wärmeentwickelung plötzlich fest. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist dieselbe, wie die des Cyanamids, wohl aber sind die Eigenschaften beider verschieden, denn die neue Substanz zeigt alle Eigenschaften des *Melamins*, welches man nach dieser neuen Bildungsweise als das Amid der Cyanursäure betrachten und demzufolge mit dem Namen *Cyanuramid* oder *Cyanuramin* bezeichnen kann, wenn man annimmt, dass dasselbe durch Verdreifachung des Cyanamidmoleküles entsteht.

An trockner Luft verändert sich das Cyanamid nicht; Wasser löst es leicht auf; wenn man die Lösung verdampft, so erhält man einen fast unlöslichen Rückstand, der wahrscheinlich nichts als *Cyanuramin* ist.

Alkohol und wasserfreier Aether lösen das Cyanamid ohne Veränderung auf. Alkalien zersetzen es; mit einigen Säuren, unter anderen mit der Salpetersäure *) geht sie krystallisirte Verbindungen ein, welche wir untersuchen werden.

Die flüchtigen Basen von Wurtz und eine grosse Anzahl von Alkaloïden verhalten sich gegen Chlorcyan wie Ammoniak;

---

*) Wird Salpetersäure in kleiner Menge zu einer ätherischen Lösung von Cyanamid *gesetzt, so* erzeugt sich salpetersaurer Harnstoff.

im Allgemeinen erhält man das chlorwasserstoffsaure Salz der Base und die entsprechende Cyanamidverbindung. Wir haben schon mehrere dieser Verbindungen erhalten, aber erst diejenigen vollständig untersucht, welche durch die Einwirkung des Chlorcyans auf Methylamin, Aethylamin und Amylamin entstehen, nämlich:

Cyanomethylamid, Cyanäthylamid und *Cyanamylamid.*

Alle diese Körper gehören in die Reihe, in welcher das Cyanamid das erste Glied ausmacht:

Cyanamid $Cy, NH_2 = \left\{\begin{matrix} H_2 \\ Cy \end{matrix}\right\} N = C_2 H_2 N_2$

Cyanomethylamid $Cy, C_2H_4N = C_2 \left\{\begin{matrix} H_4 \\ Cy \end{matrix}\right\} = C_4 H_4 N_2$

Cyanäthylamid $Cy, C_4H_6 N = C_4 \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Cy \end{matrix}\right\} = C_6 H_6 N_2$

Cyanamylamid $Cy, C_{10}H_{12}N = C_{10} \left\{\begin{matrix} H_{12} \\ Cy \end{matrix}\right\} = C_{12}H_{12}N_2$

Das Chlorcyan kann in gewissen Fällen, wenn es auf eine Base wirkt, zu der Bildung eines neuen Alkalis Veranlassung geben, wie es Hofmann für das Anilin beobachtet hat. Die Constitution der so erhaltenen Basen kann ausgedrückt werden durch das Cyanamid der Base, mit welcher man operirt, gepaart mit dieser Base selbst. Nach dieser Ansicht lässt sich das *Melanilin* Hofmann's durch folgende Formel ausdrücken:

$$\underbrace{C_{12}H_7N,}_{\text{Anilin.}} \underbrace{C_{12} \left\{\begin{matrix} H_6 \\ Cy \end{matrix}\right\} N}_{\text{Cyananilid.}} = \underbrace{C_{26}H_{13}N_3}_{\text{Melanilin.}}$$

Brom- und Jodcyan wirken auf Ammoniak und die flüchtigen Basen ein und bilden ein Gemenge von brom- oder jodwasserstoffsaurem Alkali mit der entsprechenden Cyanamidverbindung. Man muss deshalb die von Bineau unter dem Namen *Brom-* und *Jodcyanammoniak* beschriebenen Körper aus der Zahl der bestimmten chemischen Verbindungen streichen.

Das feste Chlorcyan muss mit dem Ammoniak ein Gemenge von Salmiak und *Cyanuramin* (Melamin) bilden. Wir beschäftigen uns damit, diese Hypothese durch den Versuch zu beweisen und hoffen binnen Kurzem die Resultate unserer Untersuchungen veröffentlichen zu können.

XXVII.
Ueber die Bildung von Essigsäure aus einigen Fucusarten.

Von

John Stenhouse.

(Philosoph. Magaz. January. 1851. 29.)

Während einer Reihe von Versuchen über die Fucusarten hatte ich häufig Gelegenheit zu beobachten, dass wenn Fucusarten in Haufen längere Zeit an einem warmen Orte lagen, eine Art von Gährung eintrat. Ich wurde dadurch veranlasst, die Natur der bei dieser Gährung entstehenden Säuren zu studiren.

Bei der gewöhnlichen Temperatur Schottlands während der Sommermonate geht die Gährung sehr langsam vor sich und ist erst nach drei bis vier Monaten vollendet; bringt man aber diese Pflanzen an einen Ort, dessen Temperatur 25—28° beträgt, so ist die Gährung schon nach zwei bis drei Wochen beendigt.

1. Sechs Pfund frischer feuchter *Fucus vesiculosus* wurden mit etwas Aetzkalk gemengt und mit so viel Wasser begossen, dass dasselbe den Fucus eben bedeckte und das Gemenge in einem irdenen Gefässe drei Wochen lang bei einer Temperatur von 28° sich selbst überlassen. Von Zeit zu Zeit wurden kleine Mengen Aetzkalk zugesetzt, so dass die Mischung schwach alkalisch reagirte. Nach beendigter Gährung wurde der flüssige Antheil, welcher eine ziemliche Menge Schleim und essigsaures Ammoniak enthielt, durch ein wollenes Filter gegossen und die klar ablaufende Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand gelinde erhitzt, so dass der rohe essigsaure Kalk nicht zersetzt, die schleimige Substanz aber unlöslich gemacht wurde. Es wurden 4 Unzen und 2 Drachmen trockner essigsaurer Kalk erhalten, welcher fast frei von anhängender organischer Substanz war. Als dieser essigsaure Kalk mit Chlorwasserstoffsäure destillirt wurde, erhielt ich 29 Unzen reiner aber sehr verdünnter Essigsäure, von welcher eine Unze 24 Gran

wasserfreies kohlensaures Natron zur Sättigung bedurfte. Da nun 662 Gran wasserfreies kohlensaures Natron zur Sättigung 650 Gran wasserfreier Essigsäure brauchen, so kann 1 Gran wasserfreies kohlensaures Natron als das Aequivalent eines Granes wasserfreier Essigsäure betrachtet werden. Die erwähnten 29 Unzen verdünnter Essigsäure enthalten also $24 \times 1 \times 29 = 696$ Gran wasserfreier Essigsäure. Da ein Pfund 7000 Gran, sechs Pfund mithin 42,000 Gran enthalten, so sind diese 696 Gr. wasserfreier Essigsäure gleich 1,65 p. C. des Fucus.

II. Vierundzwanzig Pfd. frischer *Fucus nodosus* im feuchten Zustande wurde mit Kalk sechs Wochen lang zur Gährung hingestellt. Es wurden 20 Unzen roher essigsaurer Kalk erhalten, welcher bei der Destillation mit Chlorwasserstoffsäure 57 Unzen Essig gaben, von welchem jede Unze 43 Gran wasserfreies kohlensaures Natron sättigt. Die Menge der Essigsäure in der Totalquantität des Fucus betrug demnach 2451 Gran oder 1,45 p. C. des *Fucus nodosus*.

III. Vier Pfund frischer *Fucus vesiculosus* wurden mit Kalk gemengt an der offenen Luft gähren gelassen; die Gährung dauerte vom 8. Juni bis zum 1. September. Die Lösung von essigsaurem Kalk gab bei der Destillation mit Chlorwasserstoffsäure 46 Unzen verdünnte Essigsäure, von welcher jede Unze 7 Gr. wasserfreies kohlensaures Natron sättigte. Daraus folgt 322 Gr. wasserfreier Essigsäure, entsprechend 1,15 p. C. des Fucus. Geht die Gährung bei der gewöhnlichen Temperatur während der Sommermonate in Schottland vor sich, so ist ihr Verlauf bedeutend langsamer, als wenn die Temperatur constant bei 28° erhalten wird.

Sollte irgend Jemand in den nördlichen Ländern Europas Essig aus Seetang fabriciren wollen, so rathe ich demselben, künstliche Wärme zur Erzeugung einer Temperatur von 28—30° anzuwenden. In den südlichen Ländern Europas würde die Anwendung künstlicher Wärme während der Sommermonate wegfallen können.

Die Hauptanwendung der Tange ist die als Düngmittel; mit dieser Anwendung lässt sich sehr gut die Benutzung zur Essigfabrication verknüpfen. Denn wenn man die gegohrnen Tange mit den darin zurückbleibenden Salzen in den Boden bringt, *so ist es klar*, dass dieselben in agronomischer Beziehung den-

denselben Werth haben, als die frischen, nicht gegohrenen Pflanzen.

Der aus den Fucusarten erhaltene Essig enthielt eine kleine Menge Buttersäure. Wenn derselbe mit kohlensaurem Natron gesättigt und die Flüssigkeit zur Trockne verdampft worden ist und das trockne Salz einige Zeit lang an der feuchten Luft stehen bleibt, so zerfliesst ein kleiner Theil desselben. Der flüssige Theil wurde von dem festen Salz getrennt und zur Trockne verdampft. Es bildete sich eine seifenähnliche, nicht krystallinische Masse, welche den eigenthümlichen Geruch der buttersauren Salze zeigte; bei der Digestion dieser Masse mit einer Mischung von Alkohol und Schwefelsäure bildete sich ein Aether, welcher den charakteristischen Geruch und die Eigenschaften des Buttersäureäthers besass. Ein mit diesem vermeintlichen buttersauren Natron durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd dargestelltes Silbersalz gab bei der Analyse 60,49 p. C. Silber. Die berechnete Menge des Silberoxyds im buttersauren Silberoxyd ist 59,48, im essigsauren Silberoxyd 69,46 p. C., im propionsauren 64,09 p. C. Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass der bei dem buttersauren Silberoxyd gefundene Ueberschuss von einer geringen Beimengung von Essigsäure und Metacetonsäure herrührt.

Es wurde ferner ein Silbersalz durch Digestion von Silberoxyd mit einer aus Tang erhaltenen Essigsäure dargestellt. Es zeigte alle Eigenschaften des essigsauren Silberoxydes. Bei der Analyse gaben 0,250 Gr. Salz 0,161 Gr. metallisches Silber = 69,16 p. C. Wie aber erwähnt, beträgt die berechnete Menge Silberoxyd im essigsauren Silberoxyd 69,46 p. C.

XXVIII.

Ueber die Constitution des Bebeerins.

Von

Dr. *A. von Planta.*

(*Philosoph. Magaz. IV. Ser. I., 114.*)

Die ersten Beobachtungen über die Existenz des Bebeerins wurden im Jahre 1834 von Dr. Rodie in Demerara gemacht. Er entdeckte diesen Körper in der Rinde eines Baumes, welcher

in jener Gegend unter dem Namen *Bebeeru* bekannt ist. Der Baum wurde von R. Schomburgk beschrieben und dem Dr. Rodie zu Ehren *Nectandra Rodiei* genannt.

Eine ausführlichere Untersuchung, was die chemischen und arzneilichen Eigenschaften dieser Substanz anbelangt, wurde im Jahre 1843 von Dr. Douglas Macleyan veröffentlicht. Dieser Chemiker stellte ihre basischen Eigenschaften fest und beschrieb ihre Salze. Später analysirte derselbe mit Dr. Tilley die Base und ihre Platinverbindung.

Seitdem sind keine weiteren Untersuchungen über das Bebeerin bekannt gemacht worden. Die medicinischen Eigenschaften dieser Base, welche während der letzten Jahre als Surrogat der Chinaalkaloide angewendet worden ist, und die Analysen von Macleyan und Tilley, welche dem Bebeerin dieselbe Formel geben, welche die Zusammensetzung des Morphins ausdrückt, machen das Bebeerin zu einer der interessantesten Basen. Die Zusammensetzung des Bebeerins bedurfte jedoch noch der Bestätigung und ich nahm die Untersuchung dieser Substanz in Dr. Andersons Laboratorium und unter dessen Leitung vor.

Da das im Handel vorkommende Bebeerin sehr unrein ist, so musste ich den mühsamen Process der Reinigung selbst vornehmen. Zu diesem Zwecke benutzte ich das schwefelsaure Salz, welches man bei den Droguisten in Form nicht krystallinischer brauner Schuppen erhält und wendete zur Reinigung das Verfahren an, welches von Macleyan und Tilley zur Darstellung des zur Analyse benutzten Bebeerins angewendet worden ist. Diese Methode ist folgende: Das unreine schwefelsaure Bebeerin wird in Wasser gelöst, das Bebeerin mit Ammoniak gefällt und nach dem Auswaschen noch feucht mit frisch gefälltem Bleioxyd gemischt. Das Gemenge wird vorsichtig im Wasserbade getrocknet, mit Aether ausgezogen und letzterer abdestillirt; das Bebeerin bleibt als hellbraunes Harz zurück, das getrocknet und gepulvert wird. Ich fand aber, dass nach dieser Methode kein vollkommen reines Product erhalten werden könne. Es enthielt nicht unbedeutende Mengen einer gerbsäurehaltigen Substanz, deren Gegenwart durch die Einwirkung der Hitze nachgewiesen werden konnte. Wenn solches Bebeerin, dessen Pulver vollkommen weiss aussieht, im Wasserbade erhitzt wird, so nimmt es an Gewicht ab und nimmt nach einigen Stunden eine hell-

gelbe Farbe an; durch längeres Verweilen im Wasserbade wird es schwarzbraun und anstatt an Gewicht abzunehmen, nimmt es in dem Verhältniss zu als die Farbe dunkler wird. Diese Erscheinung war von der fortschreitenden Zersetzung der die Base begleitenden Unreinigkeiten abhängig und es war eine andere und bessere Reinigungsmethode erforderlich, durch welche ein innigerer Contact zwischen dem Bleioxyd und der diesem dem Bebeerin so hartnäckig anhängenden Substanz herbeigeführt wurde.

Am besten scheint diess dadurch bewerkstelligt werden zu können, dass man beide Substanzen, Bebeerin und Bleioxyd in Lösung mit einander mischt und aus der Flüssigkeit gemeinschaftlich fällt.

Zu diesem Zwecke wird die zum Theil gereinigte Substanz in Essigsäure gelöst, wobei indess eine nicht unbedeutende Menge organischer Substanz zurückbleibt. (*Reines* Bebeerin ist leicht und vollständig in Essigsäure löslich.) Die filtrirte Flüssigkeit wird mit überschüssiger Lösung von essigsaurem Bleioxyd gemischt und Aetzkali so lange zugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und darauf mit Aether ausgezogen; das Ausziehen mit Aether wird so lange fortgesetzt, als noch die ätherische Lösung beim Verdampfen Bebeerin in Form eines hellgelben Syrups hinterlässt. Um diese Masse in einen Zustand zu bringen, in welchem dieselbe leicht gewaschen und getrocknet werden kann, behandelt man dieselbe nach der von mir bei dem Aconitin angegebenen Methode, welche in einer auf einander folgenden Behandlung mit absolutem Alkohol, in welchem sich das Bebeerin leicht löst, und kaltem Wasser, in welchem das Bebeerin völlig unlöslich ist, besteht. Eine concentrirte Lösung der syrupähnlichen Masse in Alkohol wird tropfenweise in eine hinreichende Quantität kaltes Wasser gegossen, das fortwährend umgerührt wird, um ein Zusammenballen der Masse zu vermeiden. Auf diese Weise erhält man einen reichlichen flockigen Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, gewaschen, getrocknet und gepulvert, ein vollkommen weisses Pulver darstellt. Kehrt man das Verfahren um und giesst man Wasser zu der alkoholischen Bebeerinlösung, so ist es unmöglich, das Zusammenbacken der Masse zu verhindern und die Substanz gehörig auszuwaschen.

Nach dieser Methode dargestelltes Bebeerin erscheint als vollkommen farb- und geruchloses Pulver, das luftbeständig und in hohem Grade electrisch ist. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es leicht und giebt eine schwer zu verbrennende Kohle, die jedoch nach und nach ohne Rückstand zu hinterlassen verbrennt. Im Oelbade schmilzt es bei 198° zu einer glasigen Masse; das Gewicht ist dasselbe wie das der bei 120° getrockneten Substanz. Gegen Lösungsmittel und Reagentien verhält sich diese Masse vollkommen wie die nicht geschmolzene Substanz. Ueber 198° erhitzt, zersetzt es sich ohne Sublimation. Das Bebeerin reagirt deutlich alkalisch, sättigt die Säuren vollständig und bildet Salze, die am besten durch directes Auflösen dargestellt werden können. Weder das Bebeerin noch seine Salze sind krystallisirbar. In Wasser ist es fast unlöslich, so dass wenn eine alkalische Lösung mit Wasser gemischt wird, kaum eine Spur gelöst bleibt. In Alkohol so wie in Aether ist es in jedem Verhältniss löslich; bei beiden Flüssigkeiten wächst aber das Löslichkeitsvermögen mit der Temperatur. Chlorwasserstoffsaures Bebeerin zeigt folgende Eigenschaften.

Kali, Ammoniak und die kohlensauren Salze derselben fällen das Bebeerin aus dieser Lösung in weissen Flocken, die sich nicht leicht in einem Ueberschusse dieser Reagentien, leichter aber noch in den Alkalien als in den kohlensauren Salzen auflösen. Zweifach kohlensaures und phosphorsaures Natron giebt einen weissen flockigen Niederschlag; der durch phosphorsaures Natron erzeugte löst sich leicht in Chlorwasserstoffsäure. Platinchlorid giebt einen blassgelben und Goldchlorid einen rothbraunen Niederschlag; beide Niederschläge sind in Chlorwasserstoffsäure unlöslich. Natrium-Iridiumchlorid und Kalium-Quecksilberjodid erzeugen Niederschläge; der durch ersteres Reagens entstandene ist von Ockerfarbe und in Chlorwasserstoffsäure unlöslich; der durch letzteres hervorgebrachte blassgelb und löslich. In hinlänglich concentrirten Lösungen der Base erzeugen Rhodankalium und Jodkalium weisse, Jodtinctur kermesbraune, Pikrinsäure gelbe Niederschläge. Quecksilberchlorid bewirkt einen weissen Niederschlag, der auf Zusatz kleiner Mengen von Chlorwasserstoffsäure und Chlorammonium zunimmt, sich aber im Ueberschuss beider Substanzen und zwar in Chlorwasserstoffsäure leichter löst. Galläpfeltinktur giebt einen weissen Niederschlag, welcher

auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure reichlicher wird, sich aber in einem Ueberschusse der letzteren nicht löst. Jodsäure bewirkt in der Kälte eine hellrothbraune Färbung, welche bald dunkler wird und mit der Zeit in tiefroth übergeht.

Das zur Analyse angewendete Bebeerin stammt von zwei verschiedenen Darstellungsarten her. Es war bei 120° getrocknet worden und wurde mit chromsaurem Bleioxyd verbrannt. Die Verbrennung ging nur schwierig vor sich.

I. 4,629 Gran Bebeerin gaben 12,401 Gran Kohlensäure und 2,840 Gran Wasser.

II. 4,373 Gran Bebeerin gaben 11,682 Gran Kohlensäure und 2,761 Gran Wasser.

III. 3,743 Gran Bebeerin gaben 9,997 Gran Kohlensäure und 2,330 Gran Wasser. Der Stickstoff wurde nach Varrentrap und Will bestimmt.

3,797 Gran Bebeerin gaben 2,740 Gran Platinsalmiak, entsprechend 4,53 p. C. Platin.

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	73,06	72,85	72,82
Wasserstoff	6,80	6,99	6,89
Stickstoff	4,53	4,53	4,53

Diese Resultate entsprechen der Formel

$$C_{38}H_{21}NO_6$$

welche erfordert:*)

	Im Mittel.	Theorie.		
Kohlenstoff	72,91	73,31	C_{38}	228
Wasserstoff	6,89	6,75	H_{21}	21
Stickstoff	4,53	4,50	N	14
Sauerstoff	15,67	15,44	O_6	48
	100,00	100,00		311

Maclagan's und Tilley's Analysen geben (C = 6) umgerechnet:

	Versuch.			Theorie.		
	I.	II.	III.			
Kohlenstoff	71,63	71,74	71,20	71,91	C_{35}	210
Wasserstoff	6,33	6,21	6,62	6,84	H_{20}	20
Stickstoff	5,49	3,95	—	4,79	N	14
Sauerstoff	—	—	—	16,46	O_6	48
				100,00		292

*) Mangel an Material verhinderte mich, eine Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome auszuführen. Bei früheren Analysen von unreinem Bebeerin erhielt ich:

Kohlenstoff	67,83	71,85
Wasserstoff	6,38	7,80

Von den Verbindungen des Bebeerins mit den löslichen Chloriden der edlen Metalle fand ich nur die mit Platin zur Analyse geeignet. Das Goldsalz wird an der Luft schnell zersetzt.

Das *Bebeerin-Platinchlorid* wird am besten erhalten, wenn man eine concentrirte Lösung von chlorwasserstoffsaurem Bebeerin tropfenweise in eine verdünnte Lösung von Platinchlorid fallen lässt, die fortwährend umgerührt wird. Nach dem Trocknen und Pulvern erscheint die Verbindung von blassorangegelber Farbe und zeigt ebenso wie die andern Bebeerinsalze keine Spuren von Krystallisation.

Die bei 120° getrocknete Substanz gab beim Verbrennen mit chromsaurem Bleioxyd folgende Resultate:

I. 4,269 Gran Platindoppelsalz gaben 6,890 Gran Kohlensäure und 1,735 Gran Wasser.

II. 6,665 Gran derselben Verbindung gaben 10,775 Gran Kohlensäure und 2,752 Gran Wasser.

III. 9,020 Gran gaben 14,580 Gran Kohlensäure und 3,584 Gran Wasser.

IV. 8,280 Gran gaben 13,477 Gran Kohlensäure und 3,258 Gran Wasser.

I. 7,823 Gran einer Verbindung, die durch Fällen von Platinchlorid mit einer alkoholischen Lösung erhalten worden war, gaben 1,502 Platin.

II. 9,38 Gran Platinsalz, mit Hülfe einer wässerigen Lösung dargestellt, gaben 1,765 Gran Platin.

III. 8,333 Gran derselben Verbindung gaben 1,572 Gran Platin.

	Versuch.				Theorie.		
	I.	II.	III.	IV.			
Kohlenstoff	43,82	44,08	44,08	44,38	44,08	C_{38}	228
Wasserstoff	4,49	4,57	4,41	4,37	4,25	H_{22}	22
Stickstoff	2,71	—	—	—	2,70	N	14
Sauerstoff	—	—	—	—	9,30	O_6	48
Chlor	—	—	—	—	20,59	Cl_3	106,5
Platin	19,10	18,80	18,80	—	19,08	Pt	98,7
					100,00		517,2

Das Aequivalent der Platinverbindung aus der obigen Platinbestimmung berechnet giebt nach der ersten Bestimmung 514,6 und für das Bebeerin 309,4; nach der zweiten Bestimmung ⁓4,5 und 319,3; nach der dritten 523,2 und 318,0.

Maclagan und Tilley erhielten bei der Analyse des Pla-
doppelsalzes folgende Resultate:

	Versuch. I.	II.	III.	Theorie.		
Kohlenstoff	42,42	—	—	42,15	C_{35}	210
Wasserstoff	4,21	—	—	4,21	H_{21}	21
Stickstoff	2,53	—	—	2,81	N	14
Sauerstoff	—	—	—	—	O_6	48
Chlor	—	—	—	—	Cl_3	106,5
Platin	19,04	19,20	20,24	19,8	Pt	98,7
						498,7

Die Analyse des Platindoppelsalzes und der Base selbst
sen keinen Zweifel übrig, dass die Formel

$$C_{38}H_{21}NO_6$$

Zusammensetzung des Bebeerins ausdrückt und dass der Un-
schied zwischen den von mir und den von Maclagan und
lley erhaltenen Resultaten nur darin liegt, dass Letztere zur
alyse ein unreines Präparat verwandten. Die von Maclagan
d Tilley aufgestellte Formel war unwahrscheinlich, jedoch
rde sie angenommen, besonders da sie mit der damals für
s Morphin aufgestellten Formel übereinstimmte. Neuere Un-
suchungen von Laurent haben aber gezeigt, dass die Zu-
mmensetzung des Morphins durch $C_{34}H_{19}NO_6$ ausgedrückt wird,
lche Formel in dem hiesigen Laboratorium durch Herrn How
stätigt worden ist. Und obgleich Maclagan's und Tilley's Ana-
en sich dieser Formel nähern, so ist doch der Unterschied zu
ss, um diese Formel als den Ausdruck ihrer Resultate annehmen
können. Da letzteres jedoch nicht ganz unmöglich ist, so
re es in der That merkwürdig, dass zwei in ihren Eigen-
aften so verschiedene Basen dieselbe Zusammensetzung be-
sen.

XXIX.

eber die Zusammensetzung der Hohofen-se und über die Theorie der Hohöfen.

Von

Ebelmen.

(*Compt. rend. XXXII. p. 90.*)

In den letzten Jahren sind mehrere Arbeiten über die Hohofen-
se veröffentlicht worden. Bunsen war der erste, welcher die

Frage durch die Untersuchung der Hohofengase von Veckerhagen behandelte. Aehnliche Untersuchungen wurden von mir in den Jahren 1842 und 1844 mit vier verschiedenen Hohöfen, nämlich mit denen von Clerval und Audincourt, die mit Holzkohlen und denen von Vienne und Pont l'Evêque, welche mit Koks betrieben werden, angestellt. Die theoretischen Schlüsse, welche ich aus diesen verschiedenen Versuchsreihen zog, stimmten unter sich vollkommen überein. Hiergegen wichen dieselben bedeutend von den von Bunsen erhaltenen ab.

Seit der Veröffentlichung meiner Abhandlungen hat Bunsen im Verein mit Playfair die Gase des mit roher Steinkohle betriebenen Hohofens zu Alfreton in England *) analysirt. Bei dieser Gelegenheit vergleicht derselbe meine Resultate mit den früher von ihm zu Veckerhagen und jetzt zu Alfreton erhaltenen. Die letzteren bestätigen in einigen Punkten die wichtigsten meiner Arbeiten.

Die bei meinen ersten Arbeiten befolgte analytische Methode gründet sich auf die Anwendung des Kupferoxydes als Verbrennungsmittels. Die Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile des Gasgemengs ermittelte ich durch directe Wägungen und nicht durch Veränderungen im Volumen, wie diess bei der eudiometrischen Methode ausgeführt wird. Bunsen schreibt die wesentlichen Unterschiede zwischen seinen Resultaten und den meinigen der von mir befolgten Methode zu, und hält dieselbe für minder genau als die eudiometrische.

In meiner Abhandlung behandle ich die mir von Bunsen gemachten Einwürfe und erwähne zugleich die Fehlerquellen, mit welchen die von ihm angewandte eudiometrische Methode behaftet ist. Diese Fehlerquellen scheinen mir beträchtliche Irrthümer in der Bestimmung der brennbaren Elemente dieser Gasgemenge hervorgerufen zu haben. Das Verfahren aber, dessen sich Bunsen bediente, um die Hohofengase aufzufangen, scheint mir sehr mangelhaft zu sein und ich betrachte dasselbe als die hauptsächlichste Ursache der Differenzen zwischen seinen Resultaten und den meinigen.

Um so viel als möglich meine früheren Resultate zu bestätigen, stellte ich zwei neue Versuchsreihen an, und zwar die

*) D. Journ. XLII. p. 145, 257 und 385.

eine mit den Gasen des Hohofens von Clerval, der mit Holzkohlen betrieben wird, und die andere mit den Gasen eines mit Koks betriebenen Hohofens zu Seraing bei Lüttich. Die Gase wurden in Glasröhren aufgefangen, letztere an der Lampe zugeschmolzen und die Analyse der Gase nach dem von Regnault und Reiset angegebenen eudiometrischen Verfahren ausgeführt. Die erhaltenen Resultate stimmen auf das Vollkommenste mit den früher nach der Wägungsmethode erhaltenen. Der einzige Unterschied, der wahrgenommen werden konnte, bezieht sich auf die Gegenwart einiger Tausendstel von Kohlenstoffwasserstoffgas im minimo in den Gasen des oberen Theils des mit Holzkohle betriebenen Hohofens.

Die Gase wurden zu Clerval an fünf verschiedenen Punkten der Höhe des Hohofens aufgefangen. Bei ihrer Analyse fand ich, dass der aufsteigende Gasstrom, welcher in dem unteren Theile des Hohofens wesentlich aus Kohlenoxyd und Stickstoff besteht, allmählich die in dem Schmelzraum befindlichen flüchtigen Produkte aufnimmt, während zu gleicher Zeit das Kohlenoxyd zum Theil in Folge der Reduction der Eisenerze in Kohlensäure übergeht. Die Reductionszone, die sich im Jahre 1841 zwischen 2,67 und 5,67 Metern unterhalb der Gicht befand, war diessmal dem obern Theile des Hohofens weit näher. Dieser Umstand stimmte mit den bei der Anwendung erwärmter Luft zum Gebläse in den Hohöfen gemachten Beobachtungen überein. Im Jahre 1841 war die Gebläseluft bis auf 200° erhitzt worden; bei meinem letzten Versuche wurde hingegen kalte Luft angewendet. Die Temperatur des Hohofenschachtes war in dem letzten Falle weit höher als während der ersten Periode der Campagne.

Abgesehen von dieser Differenz, welche mit den Umständen des Ganges des Hohofens im Einklange ist, stimmen die Resultate der Analyse vollkommen mit denen meiner ersten Arbeit überein.

Der Hohofen von Seraing, mit welchem ich darauf experimentirte, hat sehr grosse Dimensionen. Er ist 16 Meter hoch und producirt täglich 17000 Kilogramme weisses Roheisen. Die Gase wurden an sechs verschiedenen Stellen der Höhe des Hohofens aufgefangen. Bei der Analyse erhielt ich Resultate, welche mit denen des mit Koks betriebenen Hohofen von Vienne und Pont l'Eveque vergleichbar waren.

XXX.
Ueber die Zusammensetzung der bei der Verkokung der Steinkohlen in Oefen erzeugten Gase.

Von

Ebelmen.

(*Compt. rend. XXXII. p. 92.*)

Ich hatte Gelegenheit, in Seraing die Verkokung der Steinkohlen in Oefen zu studiren. Ich fing die zu verschiedenen Zeiten der Operation sich entwickelnden Gase auf, in der Erwartung, dass ihre Analyse einige Andeutungen über die Art und Weise, wie die Verkokung vor sich geht, geben könne. Man kann in der That die Frage aufwerfen, ob die in kleiner Menge in den Ofen eintretende Luft auf den Kok oder auf die Destillationsproducte der Steinkohle einwirkt, ob ferner der Sauerstoff sich in Kohlensäure oder in Kohlenoxyd verwandelt.

Ich fand bei der Vergleichung der Zusammensetzung dieser Gase mit der der Steinkohle:

1) dass mehr als zwei Dritttheile des in der Steinkohle enthaltenen Wasserstoffs während der Verkokung verbrennen; der Rest findet sich in den entweichenden Gasen;

2) dass die Menge der Kohlensäure im Mittel mehr als das Dreifache von der des Kohlenoxydes beträgt.

Die Ofenverkokung der Steinkohlen geht demnach unter anderen Einflüssen als die Verkohlung des Holzes in Meilern vor sich. In dem letzteren Falle geschieht die Verkohlung hauptsächlich durch die Wärme, welche durch die Verbrennung von einem Theil der schon fertig gebildeten Kohle hervorgebracht wird.

Die unbenutzte Wärme der Koksöfen wird zu Seraing zur Erwärmung eines Dampfkessels angewendet, welcher die Maschine zur Bewegung der Hohofengebläse speist. Zehn Oefen, welche in 24 Stunden 18000 Kilogramme Koks liefern, reichen hin, um einen Kessel von achtzig Pferdekräften zu heitzen.

XXXI.

Ueber die weisse Blende von New-Jersey.

Von

T. H. Henry.

(Philosoph. Magaz. January. 1851. 23.)

Zu Franklin in New-Jersey (Vereinigte Staaten) findet sich ein durchsichtiges weisses Mineral. Nuttall, der es verschieden von der gewöhnlichen Blende glaubte, nannte es *Cleiophan*; von Anderen ist dieses Mineral *Cramerit* genannt worden. Ich wurde veranlasst, das Mineral zu analysiren und fand, dass dasselbe nur reine Blende war.

Das specifische Gewicht desselben ist 4,063. Vor dem Löthrohre verhält es sich wie gewöhnliche Blende, wenn dieselbe frei von Schwefeleisen ist. Ich konnte durch das Löthrohr kein Kadmium entdecken, wohl aber fand ich dasselbe bei Anwendung der Wollaston'schen Probe.

Das Mineral wurde mit Salpetersäure zersetzt, die fast bis zur Trockne verdampfte Lösung mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure versetzt, der Schwefel darin als schwefelsaurer Baryt bestimmt und das Zink, nachdem der überschüssige Baryt durch Schwefelsäure entfernt worden war, mit einer siedenden Lösung von kohlensaurem Natron gefällt. Die Analyse gab folgende Resultate:

Zink	67,46
Schwefel	32,22
	99,68

Die Formel ZnS erfordert

Zink	67,08
Schwefel	32,92
	100,00.

XXXII.

Ueber die chemische Untersuchung des Rohsalpeters.

Von

G. Werther.

Es ist bekanntermaassen eine für die Pulverfabrikanten bis jetzt noch unüberwindliche Schwierigkeit, den Gehalt des Rohsalpeters an reinem salpetersauren Kali auf eine schnelle und sichere Weise zu bestimmen. Denn theils ist der Weg, welchen die nach den üblichen Regeln auszuführende chemische Analyse einschlagen muss, zu lang, theils sind für den Techniker, der nicht schon viel Geschicklichkeit in analytischen Arbeiten erlangt hat, die Resultate der Analysen in Bezug auf die Beimengungen ausser den Chlormetellen und auf die Trennung des Kali vom Natron zweifelhaften Werthes. Seit den ältesten Zeiten haben daher schon in den verschiedenen Ländern die Pulverfabriken des Staates verschiedene Methoden angewandt, um sich vom Werthe eines zu verarbeitenden Rohsalpeters zu überzeugen.

In Frankreich ist schon seit Ende des vorigen Jahrhunderts die von Riffault angegebene Salpeterprobe angenommen, welche darauf beruht, dass eine für eine bestimmte Temperatur gesättigte Auflösung reinen Salpeters bei dieser Temperatur keinen Salpeter mehr auflöst, wohl aber Kochsalz, in der Regel die wesentliche Verunreinigung des Salpeters und andere Salze. Eine genaue Vorschrift zur Ausführung dieser Probe findet sich in Botté und Riffault's: *Traité de l'art de fabriquer la poudre à Canon* etc. (Deutsch von Fr. Wolff. Berlin 1816. p. 127). Es wird von ungefähr 3 Pfd. raffinirtem Salpeter, der mit reinem Wasser noch 4—5 Mal abgewaschen ist, eine Probelösung vorräthig gemacht, die für 12°,5 C. — der gewöhnlichen mittleren Temperatur — gesättigt ist und dann 19° am Aräometer zeigt. Diese Probeflüssigkeit muss stets für die Temperatur des Ortes, wo die Probe angestellt wird, gesättigt sein und es darf daher anfänglich nicht so viel Wasser, als zur völligen Lösung des Salpeters erforderlich ist, zugegossen werden, sonst wäre bei etwa steigender Temperatur die Lösung nicht mehr gesättigt.

Es werden jedesmal zwei Proben neben einander ausgeführt, jede von 400 Grm. Rohsalpeter. Man bringt den letztern in ein verschliessbares Gefäss, giesst auf ihn zuerst 500 C. C. der gesättigten Salpeterlösung, rührt um ($\frac{1}{4}$ Stunde lang) und giesst nach dem Absetzen des Salpeters am Boden die darüber stehende Flüssigkeit auf ein Filtrum, dann behandelt man noch einmal ebenso den Rohsalpeter mit 250 C. C. der gesättigten Salpeterlösung, und giesst durch dasselbe Filtrum. Nach dem Abtropfen wird letzteres sammt dem darauf liegenden Salpeter auf Druckpapier ausgebreitet, vierundzwanzig Stunden an der Luft getrocknet, dann der Salpeter losgekratzt und in dem Gefässe, worin er gewaschen war, im Sandbade bei etwa 100° getrocknet. Zu dem Gewichtsverlust, den der Rohsalpeter erlitten hat, werden noch 2 p. C. der zur Untersuchung angewandten Menge addirt und die Summe soll alsdann die wahre Verunreinigung des Rohsalpeters angeben. Denn es ergiebt sich bei dieser Probe wegen der bei der Filtration, dem Umrühren u. s. w. stattfindenden Wasserverdunstung in dem zurückbleibenden Salpeter ein Ueberschuss von 1 — 3 p. C.

Diese Methode leidet an mehreren erheblichen Fehlerquellen, die schwer zu vermeiden sind. Abgesehen von der stets stattfindenden Wasserverdunstung aus der gesättigten Salpeterlösung, wodurch der eben erwähnte Gewichtsüberschuss entsteht, abgesehen von der leicht möglichen Temperaturveränderung, welche während des Versuchs eintritt und den Sättigungspunkt der Salpeterlösung ändert, so treten auch andere Umstände ein, welche die Zuverlässigkeit dieser Methode sehr beeinträchtigen. Wenn nämlich zu den Beimengungen des Rohsalpeters einige in Wasser schwerlösliche Salze (z.B. Gyps) oder unlösliche Substanzen (wie kohlensaure Kalkerde, Thon, Eisenoxyd, zerriebene Bestandtheile der Verpackung) gehören, die sich nicht selten bis auf 1 p. C. steigern, so bleiben diese in dem Rückstande und geben einen zu hohen Gehalt an reinem Salpeter. Das Letztere findet ebenfalls statt, wenn unter den beigemengten Chlormetallen viel Chlorkalium *) vorhanden ist; denn dieses verursacht bei seiner

*) In den Rückständen von der Raffination des Salpeters der letzteren Jahre habe ich mehrmals einen grössern Gehalt an Chlorkalium als an Kochsalz gefunden.

Lösung eine Temperaturveränderung, also eine Ausscheidung von Salpeter aus der gesättigten Lösung. Ein zu geringer Gehalt der Probe wird sich dagegen erwarten lassen bei der Anwesenheit von viel Kochsalz, denn die gesättigte Salpeterlösung, wenn sie Kochsalz aufgenommen hat, ist wieder im Stande mehr Salpeter, und zwar bis zu $^1/_7$ vom Gewicht des Kochsalzes aufzulösen. Die Prüfung, welcher diese Methode sowohl auf der hiesigen Pulverfabrik, als auch von mir, im Grossen und Kleinen, unterworfen worden ist, hat auch in der That ihre Unzulänglichkeit vollkommen bewährt. Ich habe Proben von reinem Salpeter, der nur 0,006 p. C. Chlor enthielt, mit gesättigter Salpeterlösung gewaschen und erhielt Ueberschüsse von $^3/_4$—$1^1/_2$ p. C. Künstliche Gemenge von jenem reinen Salpeter mit 1, 2, 3, 5 und 8 p. C. Chlornatrium gaben Schwankungen von 1—$2^1/_2$ p. C. unter der erforderlichen Menge, welche man hätte erhalten müssen. Es scheint auch, als ob die Riffault'sche Methode ausser in Frankreich nirgends sonst Anwendung findet.

Gay-Lussac schlug, um ein sicheres Mittel zur Ermittelung des Salpeters zu haben, eine andere Methode vor: man soll den zu untersuchenden Salpeter, mit $^1/_2$ Th. Kohle und 4 Th. Kochsalz *) vermischt, glühen, damit sich das salpetersaure in kohlensaures Salz verwandle, und dieses letztere alsdann, in Wasser gelöst, auf die gewöhnliche alkalimetrische Weise prüfen. Indess sagt Knapp **) mit Recht: Diese Werthbestimmung trifft der Vorwurf, dass sie kaum weniger Zeit und Gewandtheit in der praktischen Chemie erfordert, als jede förmliche Analyse, daher sie für die Praxis nicht sehr geeignet ist.

Man könnte dasselbe Urtheil auch über die neuerlichst von Gossart ***) und von Pelouze und Frémy †) empfohlenen Methoden der Salpeteruntersuchung fällen. Gossart's Verfahren ist folgendes: eine gewogene Menge Rohsalpeter wird in

---

*) Das Kochsalz dient dazu, dass bei der Zersetzung des Salpeters die Kohlensäure nicht zu stürmisch entweiche und von dem festen Gemenge etwas verloren gehe.

**) Chem. Technolog. I., 301.

***) *Compt. rend. 1847. No. 1.*

†) *Cours de Chim. generale. T. II. (1848) p. 26. Ann. de Chim. et Phys. 3. S. T. XX. 133.*

Schwefelsäure eingetragen und dazu eine titrirte Lösung von Eisenvitriol gesetzt so lange bis ein Tropfen der vorher erhitzten Lösung in einer Kaliumeisencyanidlösung keinen blauen Niederschlag mehr hervorbringt. Aus der verbrauchten Menge des schwefelsauren Eisenoxyduls wird dann die Menge der Salpetersäure berechnet nach dem Princip:

$$6\dot{Fe} + \ddot{\ddot{N}} = 3\dddot{Fe} + \ddot{N}$$

d. h. auf je 6 Atome des verbrauchten Eisenoxydulsalzes ist in der Flüssigkeit 1 Atom Salpetersäure enthalten. Diese Methode hat die Uebelstände: 1) dass die titrirte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul sehr schwer frei von Eisenoxyd zu erhalten ist und auf alle Fälle vor der jedesmaligen Anwendung mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an Salpetersäure oder auf andere Weise geprüft werden müsste, 2) dass in dem Maasse wie die sehr verdünnte Eisenvitriollösung — und das muss sie sein — zu der schwefelsauren Salpeterlösung hinzugefügt wird, diese bald so verdünnt wird, dass die Einwirkung der freigemachten Salpetersäure auf das Eisenoxydul nicht ohne Erhitzen stattfindet und dann ist ein Verlust an Salpetersäure schwer vermeidlich, weil das sie aufnehmende Eisenoxydulsalz nur in kleinen Mengen auf einmal zugesetzt werden darf.

Eine ebenfalls auf die Oxydation eines Eisenoxydulsalzes begründete Untersuchungsweise hat neuerlich Pelouze*) angegeben; sie weicht indess von der vorigen in Anwendung der titrirten Flüssigkeit ab, und ist im Wesentlichen folgende: Man verschafft sich möglichst reines Eisen (am besten feinen Clavierdraht), löst dieses in einem Kolben in dem 40—50fachen seines Gewichts reiner Salzsäure auf und ermittelt, wie viel reiner Salpeter erforderlich, um das Eisenchlorür in Eisenchlorid überzuführen. (Nach Pelouze's Versuchen erforderten 2 Gr. des von ihm angewendeten Clavierdrahts 1,216 Gr. reinen Salpeter.) Der chemische Process drückt sich aus durch

$$6FeCl, \dot{K}\ddot{\ddot{N}} \text{ u. } 4HCl = 3FeCl_3, KCl, \ddot{N} \text{ u. } 4\dot{H}.$$

Bei der Anwendung des Verfahrens nimmt man auf die Menge des aufgelösten Eisens etwas weniger von dem zu untersuchenden Salpeter als an reinem zur vollständigen Oxydation

*) *Ann. de Chim. et Phys.* 3. *Ser.* T. XX., 133.

des Eisens erforderlich wäre, (z. B. auf 2-Gr. Clavierdraht 1,2 Gr. Salpeter) schüttet den Salpeter in die heisse Eisenchlorürlösung und kocht 5 — 6 Minuten lang und verdünnt zuletzt die Flüssigkeit bis sie ungefähr 100 C. C. beträgt. Die Menge des nicht oxydirten Eisenoxyduls wird zuletzt durch eine titrirte Lösung von übermangansaurem Kali *) bestimmt, indem man vorher untersuchte, wie viel C. C. derselben erforderlich sind, um 1 Gr. desselben Clavierdrahts, in Salzsäure gelöst, völlig in Eisenchlorid zu verwandeln. Die bei der Salpeterprobe durch das übermangansaure Kali ermittelte Quantität Eisenoxydul wird auf Eisen berechnet und die Gewichtsmenge des letzteren von der angewandten Menge des Clavierdrahts abgezogen.

Obwohl diese Methode von Pelouze sicherer ist, als die von Gossart, so erfordert sie doch einen grösseren Zeitaufwand, schon wegen der grösseren Vorbereitungen. Denn wenn man sicher gehen will, so muss von Zeit zu Zeit der Eisendraht, selbst wenn er von demselben Stück entnommen wird, untersucht werden, weil der Kohlegehalt in demselben Draht nicht constant ist **), und dasselbe muss alsdann mit der Lösung von übermangansaurem Kali geschehen. Aber lässt man diese Mängel auch unberücksichtigt und setzt voraus, dass nur geschickte Analytiker die Proben des Rohsalpeters ausführen, so erhält man durch Pelouze's wie durch Gossart's Methode doch nur die Quantität von vorhandener Salpetersäure, aber nicht vom Salpeter, sondern es bleibt dann immer erst nachzuweisen, dass keine andern salpetersauren Salze dem untersuchten Salpeter beigemischt sind. Bei dem ostindischen Rohsalpeter, der für die preussischen Fabriken gewöhnlich in grossen Mengen auf den Londoner Auctionen aufgekauft wird, ist diess bis auf eine höchst geringe Menge salpetersaurer Kalkerde und Magnesia auch in der That der Fall. Es wird aber neuerlich nicht selten von Kaufleuten ein Salpeter zu billigen Preisen angeboten, der beträchtliche Mengen salpetersauren Natrons enthält. Hier versagt

---

*) Vergl. *Morgueritte Compt. rend. XXII., 857.*

**) Wie bei einem und demselben Eisendraht die Zusammensetzung schwankt, lehrt ein von Pelouze angeführter Versuch, in welchem er fand, dass zur Oxydation von 2 Gr. Draht 1,212 — 1,22 Gr. reiner Salpeter nöthig waren; diess ist eine Differenz von $^1/_2$ p.C. Salpeter.

die Pelouze'sche Methode offenbar ihren Dienst und doch ist im Rohsalpeter das beigemischte salpetersaure Natron nicht ohne Werth, da die Salpetersäure von einem Theil desselben durch Zusatz von Kalisalzen noch zur Bildung von Salpeter verwerthet werden kann.

In Schweden ist jeder Grundeigenthümer zur Lieferung eines bestimmten Quantums Salpeter verpflichtet und die vom Oberdirector Gustav Schwartz eingeführte Probe auf die Reinheit des gelieferten Salpeters besteht darin, dass von demselben eine kleine Probe in eisernen Kellen geschmolzen und die geschmolzene Masse in kleine Blechkästen gegossen wird. Der erstarrte, wenigstens 1 Zoll dicke Kuchen muss strahligen Bruch haben, sonst ist der Einnehmer des Staats zur Annahme nicht verpflichtet. Diese Prüfungsweise beruht auf der Thatsache, dass je mehr der Salpeter verunreinigt ist, um so weniger er nach dem Schmelzen und Erkalten strahlig krystallinisches Gefüge bekommt. Berzelius *) sagt: „Der reine Salpeter ist im Bruche strahlig und zwar gewöhnlich grobstrahlig. Eine Beimengung von ¼ Pfund Kochsalz zu 20 Pfund Salpeter (d. i. 1,235 p. C.) macht diesen schon weniger grobstrahlig; ein Zusatz von ½ Pfund (d. i. 1,96 p. C.) bildet in der Mitte des Salpeters einen Streifen, der nicht strahlig ist, und bei einer Beimischung von ⅔ Pfd. (d. i. 2,6 p. C.) Kochsalz ist derselbe nur an den Kanten noch von strahligem Bruch. Wird noch mehr Kochsalz zugesetzt, so verschwindet das Strahlige des Bruches gänzlich.“ Die schwedische Untersuchungsmethode ist zwar sehr kurz, denn sie erlaubt an dreissig Proben in der Stunde; sie ist aber auch sehr ungenau und die Beurtheilung des Werthes einer Lieferung liegt ganz und gar in der Willkür des Einnehmers. Denn es lässt sich auf ½—2 p. C. Beimengung eines sonst reinen Salpeters kein bestimmter Anhaltspunkt für die Beurtheilung festsetzen. Ich habe Mischungen von dem oben erwähnten sehr reinen Salpeter mit reinem Chlornatrium in Porcellanschalen geschmolzen und fand den Bruch bei ½ p. C. Chlornatrium Beimengung zwar noch strahlig, aber schon weniger als bei reinem Salpeter, namentlich war der Glasglanz der strahligen

*) Lehrb. d. Chem. 5. Aufl. III., 127.

Krystallflächen des reinen Salpeters ganz verschwunden und hatte einer milchweissen Farbe Platz gemacht. Dasselbe zeigte sich in viel erhöhterem Grade bei Gemengen, die $1-1\frac{1}{2}$ p. C. Chlornatrium enthalten. Aber bei einem Gehalt von 2 p. C. ist der Kuchen schon vollkommen ohne allen strahligen Bruch. Wo liegt nun der Grund für die Abschätzung eines Rohsalpeters auf einen Gehalt zwischen $\frac{1}{2}-1\frac{1}{2}$ p. C. Beimengung an Kochsalz? Beiläufig bemerkt, verändert sich nicht nur durch Beimischung von Kochsalz, sondern auch durch die von salpetersaurem Natron der strahlige Bruch des Salpeters. Ein Kuchen von reinem Salpeter mit 2 p. C. reinen salpetersauren Natrons zeigte in der untern Hälfte noch schwach strahliges Gefüge, aber die Strahlen waren milchweiss und glanzlos.

Es ist wohl erklärlich, dass diese schwedische Untersuchungsmethode nirgends anders Eingang gefunden hat — wenigstens soviel mir bekannt ist — denn andere als zinspflichtige Lieferer würden sich die Festsetzung des Werthes ihrer Lieferung nach der erwähnten Methode schwerlich gefallen lassen.

In Oesterreich ist die von Huss angegebene Prüfungsmethode des Rohsalpeters eingeführt. Sie besteht darin, dass 40 Gewichtsth. Salpeter in 100 Gewichtsth. vorher auf ungefähr 45° R. erwärmten Brunnen- oder Flusswassers (nach der bestehenden Vorschrift 10 Loth Salpeter in 25 Loth Wasser) aufgelöst werden, die Lösung unter beständigem Umrühren erkalten gelassen und an einem in $\frac{1}{4}$ Gr. getheilten Thermometer, welches in die Lösung eingetaucht wird, abgelesen wird, bei welcher Temperatur in der Salpeterlösung die ersten Krystallnadeln sich zeigen. Es ist bekannt, dass eine Salpeterlösung von einer gewissen Temperatur nur eine bestimmte Menge Salpeter auf eine bestimmte Menge Wasser enthält, oder mit andern Worten für eine und dieselbe Menge Wasser hängt der Sättigungsgrad desselben mit Salpeter von der Temperatur ab. Dieser Sättigungspunkt ist für 100 Theile Wasser von $8-20\frac{1}{4}$° R. von $\frac{1}{4}$ zu $\frac{1}{4}$ Grad durch Versuche ermittelt und das Resultat davon in einer Tabelle zusammengestellt, welche in der ersten Spalte die Temperaturgrade, in der zweiten die den verschiedenen Temperaturgraden entsprechende Menge reinen Salpeters, welche 100 Gewichtsth. Wasser sättigen, und in der dritten Spalte die procentige *Menge Salpeter* angiebt, welche der untersuchte Salpeter enthält,

vorausgesetzt, dass man bei dem Versuch auf 100 Theile Wasser 40 Theile gut getrockneten Salpeter anwandte. Aus dieser Tabelle kann man also, nach der angegebenen Weise verfahrend, unmittelbar den Procentgehalt eines untersuchten Rohsalpeters an reinem Salpeter erfahren. Es findet sich z. B. darin, dass 100 Theile Wasser bei 80° 35,81 reinen Salpeter enthalten, wenn also die untersuchte Probe Salpeter in der Lösung (von 100 Th. Wasser) bei 80° zu krystallisiren beginnt, so sind in ihr $89\frac{1}{2}$ p. C. reiner Salpeter enthalten, denn $40 : 35{,}81 = 100 : 89\frac{1}{2}$.

Die Anwendbarkeit dieser Methode beruht zunächst auf der Voraussetzung, dass weder beigemengte Chlormetalle noch andere Salze den Sättigungspunkt einer Salpeterlösung verändern. Diese Voraussetzung ist nun zwar nicht begründet, im Gegentheil wissen wir aus Longchamp's Untersuchungen, dass 100 Gr. einer bei + 18° C. gesättigten Salpeterlösung *) bei Zusatz von 10 Gr. Chlornatrium noch 0,744 Gr., bei Zusatz von 10 Gr. noch 1,267 Gr. und (als Höchstes) bei Zusatz von 26,85 Gr. Chlornatrium noch 3,22 Gr. Salpeter aufnehmen. Aber für die technische Anwendung jener Methode würde dieses nicht sehr nachtheilig sein, denn bei der Raffination des untersuchten Salpeters geht ja doch die dem beigemengten Kochsalz entsprechende Quantität Salpeter grösstentheils verloren. Und wenn daher nur sonst die Methode leicht ausführbar und die Resultate mit Ausnahme des eben erwähnten Umstandes zuverlässig wären, so würde sie die kürzeste und empfehlenswertheste sein.

Ich habe daher eine Reihe von Versuchen nach dieser Untersuchungsweise angestellt, deren Resultate ich nachstehend anführen will.

Es kommt bei Ausführung dieser Methode offenbar darauf an, dass von dem gewogenen erwärmten Wasser bis zu dem Anschiessen der ersten Salpeterkrystalle nichts verloren gehe und dass während des Versuches die Temperatur in der ganzen Flüssigkeitsmasse überall gleich vertheilt sei. Wenn Huss, wie es scheint **), den Versuch in offenen Gefässen anstellte, so

---

*) Diese enthält 21,63 p. C. Salpeter.

**) Die Originalabhandlung von Huss stand mir nicht zu Gebote und ich habe daher die in Scherzer's Militärchemie (Wien 1846) p. 282

musste er einen bedeutenden Wasserverlust durch Verdunstung erleiden. Um diesen Fehler zu vermeiden, verfuhr ich folgendermaassen: in ein passendes Becherglas steckte ich einen doppelt durchbohrten Kork, durch dessen eine weite Oeffnung gerade das in $^1/_5$ Grade R. getheilte Thermometer hindurchging, während durch die zweite kleine Oeffnung ein hinlänglich steifer Platindraht gesteckt wurde, an dessen unterm Ende ein durchlöchertes Platinblech (als Rührapparat) befestigt war; der Kork war auf allen seinen Flächen mit der bekannten Auflösung von Schiessbaumwolle in Aether mehrmals überpinselt worden. Das Becherglas sammt Kork und Rührapparat und einem kleinen Glasplättchen, welches beim Wägen des Wassers die für das Thermometer bestimmte Oeffnung bedecken sollte, wurde gewogen, dann der Salpeter darin gewogen und schliesslich das bis ungefähr 35° erwärmte Wasser eingegossen und das Gewicht des Ganzen bestimmt. Ich richtete den Versuch immer so ein, dass die untere Fläche des Korkes von der Oberfläche des Wassers nur $^1/_4$—$^1/_2$ Zoll abstand. Während der Beobachtung der Krystallisation stand das Glas mit der Lösung auf dicker Papierunterlage auf Holz, und überdiess wurde fortwährend umgerührt. Dass der Salpeter und die andern Salze im Zustande vollkommener Trockenheit angewendet wurden, braucht wohl kaum erwähnt zu werden.

1) 23,24 Grm. des oben erwähnten fast ganz chemisch reinen Salpeters wurden in 58,1 Theile Wasser von 38° C. gelöst, die ersten Krystalle erschienen bei $19^3/_5$° R. Diess entspricht nach der Huss'schen Tabelle für 100 Th. Wasser einem Gehalt von 38,55 Th. Salpeter, also für 58,1 Th. Wasser 22,347 Th. Salpeter = 96,37 p. C. der angewandten Menge.

2) 23,24 Grm. Salpeter wurden in 69,668 Grm. Wasser von 25° gelöst. Die Krystallbildung begann bei $16^1/_5$° R. Diess entspricht auf die unter No. 1. angegebene Weise berechnet einem Gehalt von 98,84 p. C. der angewandten Probe.

3) Dieselbe Menge Salpeter wurde in 77,542 Th. Wasser gelöst und ausnahmsweise ohne umzurühren erkalten gelassen.

---

genau beschriebene Methode von Huss meiner Beurtheilung zum Grunde *gelegt.*

Die Lösung begann bei 12°,2 R. zu krystallisiren. Diess entspricht einem procentigen Gehalt von 91,02.

4) 28,295 Grm. Salpeter in 77,33 Wasser von 30° gelöst, die Lösung wurde in ein Glas mit kaltem Wasser gestellt und krystallisirte auf dem Boden bei 16°,6 R., entspricht einem Gehalt von 91,2 p. C.

5) Dieselbe Menge Salpeter in 69,664 Wasser gelöst, krystallisirte bei $20,{}^{1}/_{5}{}^{0}$ R., entspricht 98,5 p. C.

6) 43,172 Grm. Salz wurden in 111,45 Th. Wasser von 25° R. gelöst. Die Lösung krystallisirte bei 19°,6 R. Das entspricht 99,65 p. C. der angewandten Probe.

7) Dieselbe Menge Salpeter in 112,953 Th. Wasser gelöst. Krystallbildung bei 18°,6 R. Entspricht 96,3 p. C. der angewandten Probe.

8) 40 Grm. Salpeter wurden in 99,92 Th. Wasser gelöst. Krystallbildung bei 17°,2 R., entspricht 86,3 p. C. der angewandten Probe.

9) 20,164 Grm. Salpeter mit 1 p. C. chemisch reinem Chlornatrium vermischt, wurden in 68,66 Grm. Wasser gelöst. Krystallbildung bei 12°,6 R. Entspricht einem Gehalt von 93 p. C.

10) Dieselbe Menge Salpeter in derselben Menge Wasser ohne Beisatz von NaCl krystallisirte bei 13°,2 R. Entspricht 97,4 p. C.

11) Dieselbe Menge Salpeter mit 1 p. C. NaCl. in 52,939 Grm. Wasser gelöst. Krystallbildung bei 15° R. Entspricht 80,5 p. C. der Probe.

12) 26 Grm. Salpeter in 65,13 Grm. Wasser gelöst, krystallisirt bei 18°,2 R. Entspricht 90,8 p. C.

13) Dieselbe Menge Salpeter mit 1 p. C. salpetersaurem Natron (chemisch rein dargestellt). Krystallbildung bei 19°,6 R. Entspricht 96,7 p. C. Noch einmal gelöst und erkalten gelassen, krystallisirt bei 19°,8 R.

14) Dieselbe Menge Salpeter in derselben Menge Wasser mit 1 p. C. NaCl und 1 p. C. $\dot{Na}\dddot{N}$, krystallisirt bei 19°,6, nochmals gelöst und wieder erkältet krystallisirt bei 19°,8. Entspricht einem Gehalt von 95°,8 p. C. reinen Salpeters.

15) Dieselbe Quantität Salpeter in derselben Menge Wasser mit 1 p. C. $\dot{\mathrm{Na}}\ddot{\mathrm{N}}$ und 2 p. C. NaCl. Krystallbildung bei 19°,8 R. Entspricht 94,8 p. C. der Probe.

16) Dieselbe Menge der vorigen drei Bestandtheile in 67,72 Th. Wasser gelöst. Krystallbildung bei 19° R. (in einem wiederholten Versuch bei 19°,2 R.) Entspricht einem Gehalt von 92,5 p. C. reinen Salpeters.

Uebersieht man die Resultate der angeführten Versuche, bei denen alle erdenkliche Sorgfalt angewendet worden ist, um sie von allen etwaigen Fehlerquellen frei und einen wie den andern anzustellen, so wird man es begreiflich finden, dass ich von weiteren Experimenten selbst mit einigen Modificationen dieser Methode abstand. Ich wage es nicht zu sagen, worin die ausserordentliche Ungenauigkeit der Probe liegt, die bei ganz gleich angestellten Versuchen mit derselben Menge Salpeter Differenzen unter sich von 3,3 p. C. (wie in No. 6 u. 7) und Abweichungen vom wahren Gehalt der angewandten Probe von 0,35 — 3,7 p. C. oder gar (wie in No. 8) ein Deficit von 13,7 p. C. zulässt. Der Unterschied zwischen dem specifischen Gewicht des Wassers bei höherer und bei niederer Temperatur kann nicht so grosse Abweichungen bedingen, denn er beträgt nur für die Temperatur zwischen + 40° und 30° C. (um welche sich ungefähr das zur Probe anzuwendende Wasser während des Wägens abkühlt, 0,33 (nach Hällström's Tabelle). Eine andere wichtige Fehlerquelle, welche in dem Niederfallen von zuerst an den Wänden oberhalb der Oberfläche des Wassers gebildeten Krystallen besteht, beseitigt man durch die Stellung des Korkes nahe über der Oberfläche, wie oben angegeben wurde, und durch ununterbrochenes Heben und Senken des Rührapparats. Eine andere Frage aber ist: wie steht es mit der Richtigkeit der Tabelle? Dass die Krystallbildung bei unveränderter Menge Wasser und Salpeter in mehrmals wiederholten Versuchen nahezu bei derselben Temperatur eintritt, habe ich öfters beobachtet und beispielsweise auch in No. 13 und 14 angeführt. Eine Controle von der Richtigkeit der Huss'schen Tabelle habe ich nicht anstellen können, weil ich nicht ermitteln konnte, auf welche Weise er seine Versuche zur Aufstellung der Tabelle angestellt hat. Eine Tabelle durch eigene Versuche aufzustellen habe ich aber *deshalb unterlassen*, weil ich mir von ihrer Genauigkeit nicht

viel für die praktische Anwendung verspreche. Es ist nämlich sehr bedenklich, von $^1/_4$ zu $^1/_4{}^0$ gesättigte Salpeterlösungen in eine Schaale auszugiessen und zu wägen, um daraus ihren procentigen Gehalt zu erfahren; während des Ausgiessens der Lösung kann die Temperaturveränderung leicht mehr als $^1/_4{}^0$ betragen und wenn die Lösung 20° warm ist, auch eine bemerkbare Verdunstung von Wasser eintreten, so dass die Gewichtsbestimmung, selbst wenn sie sehr schnell geschieht, unzuverlässig wird.

Da nun die beiden Methoden, welche am bequemsten für eine schnelle Untersuchung des Rohsalpeters sein würden, nämlich die Riffault'sche und die Huss'sche, so wenig sichere Resultate geben, so habe ich mich nach einer bessern umgesehen. Vergebens habe ich in vielfach abgeänderten Versuchen mich bestrebt, durch Schmelzen des Rohsalpeters mit Kieselsäure und einer Basis (wie Bleioxyd oder Eisenoxydul) ein leichtschmelzbares Product zu erhalten, in welchem die Basen der salpetersauren Salze des Rohsalpeters als unlösliche Verbindungen enthalten wären, während man daraus mit Wasser die Chlormetalle als solche hätte ausziehen und sie leicht durch Platinchlorid von einander scheiden können. Immer aber konnte ich selbst durch lange fortgesetztes Schmelzen die salpetersauren Salze nicht vollkommen zersetzen, es zeigte der wässerige Auszug des geschmolzenen Products immer noch die Reactionen der salpetrigsauren Salze unter denen der Chlormetalle.

Ich habe daher schliesslich folgender Untersuchungsweise den Vorzug gegeben, welche ich freilich nur bis jetzt an ostindischem Rohsalpeter (der schon einmal krystallisirt ist) geprüft habe.

Nachdem der Wassergehalt durch Trocknen einer Probe bei 120°—130° C. ermittelt ist, muss man, wenn schon dem äussern Augenschein nach viel mechanische Verunreinigungen dem Salpeter beigemengt sind, eine Probe von ungefähr 10 Grm. auflösen, filtriren und die auf dem Filter gebliebene Menge herunternehmen und in einer gewogenen Schaale der Menge nach bestimmen. In der Regel kann wohl diese Bestimmung unterbleiben, sie ist auch ungenau und erlaubt keinen zuverlässigen Schluss auf die mechanischen Beimengungen der ganzen Ladung, weil dieselben oft sehr ungleichmässig vertheilt sind. Ich habe z. B. bei einem und demselben Salpeter in einer Probe

0,007 p. C., in einer andern 0,203 p. C., in einer dritten 0,19 p. C. gefunden; sie bestanden aus kleinen Fasern von den Matten der Umpackung, aus Thon, Sand u. dgl., niemals habe ich unlösliche kohlensaure Salze darunter entdeckt. Diese Lösung, welche von den mechanischen Unreinigkeiten abfiltrirt ist, kann man zur Untersuchung auf den Kalk- und Magnesiagehalt benutzen. Man fällt sie kochend mit kohlensaurem Natron, filtrirt den Niederschlag ab und löst ihn, nachdem er einigermaassen ausgewaschen, in schwacher Salzsäure. Die Lösung wird mit Ueberschuss von Ammoniak, dann mit Oxalsäure versetzt und aus der von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirten Lösung wird alsdann die Magnesia durch Phosphorsäure gefällt und das gefällte Doppelsalz auf dem Filter mit Ammoniak ausgewaschen.

Zur Ermittelung des Chlorgehalts so wie des Schwefelsäuregehalts bediene ich mich der titrirten Lösungen von salpetersaurem Silberoxyd und salpetersaurer Baryterde. Die Lösungen sind so abgestimmt, dass jeder Theilstrich der Silberlösung 0,004 Gr. Chlor und jeder Theilstrich der Barytlösung 0,002 Gr. Schwefelsäure entspricht. Man kann nun entweder in derselben Lösung zuerst den Chlor- und hierauf sogleich den Schwefelsäuregehalt ermitteln, oder man kann in zwei besonderen Gläsern in verschiedenen Proben Chlor und Schwefelsäure bestimmen. Ich ziehe das letztere vor, weil viele Proben, die ich untersucht habe, einen so geringen Schwefelsäuregehalt besassen, dass man zur zweckmässigen Ermittelung des letzteren wenigstens 5—6 Gr. Rohsalpeter anwenden muss. Zur Bestimmung des Chlors würde diess nicht blos unnütz, sondern auch unbequem sein. Ich löse daher für diese Probe 1—2 Gr. Salpeter in 1—1$\frac{1}{2}$ Unzen Wasser, säure die Flüssigkeit mit Salpetersäure stark an und erwärme sie vor dem Zusatz der Silberlösung. Diese wird kurz vor der Anwendung in der Bürette so verdünnt, dass jeder Theil 0,0005 Gr. Chlor entspricht. Eben so verdünne ich auch die Barytlösungen in der Bürette.

Durch die Gewichtsmenge Chlor, welche die Analyse ergiebt, erfahre ich freilich noch nicht, an welches Metall dasselbe gebunden ist. Da mich aber eine zahlreiche Menge Analysen gelehrt haben, dass das Chlornatrium zu dem Chlorkalium sich wie 2:3 verhält, so berechne ich die Gewichtsmenge Chlor auf $\frac{2}{3}$ Chlorkalium und $\frac{1}{3}$ Chlornatrium, d. h. ich setze

1 Gr. Chlor = 1,952 Gr. ($KCl\,^2/_3 + NaCl\,^1/_3$)
($Cl = 443{,}3\; K = 488{,}86\; Na = 289{,}73\; Ag = 1350\; N = 175.$)

Der Kalkerdegehalt schwankte in 5 Analysen zwischen 0,218 und 0,265 p. C., der Magnesiagehalt zwischen 0,263 und 0,28 p. C., der Schwefelsäuregehalt zwischen 0,055 und 0,11 p. C. Berechnet man die Kalkerde oder Magnesia als verbunden mit Schwefelsäure, so sättigt die letztere keine von beiden Basen völlig, es muss also ein Theil Magnesia und Kalkerde entweder an Salpetersäure oder an Chlor gebunden sein. Der so geringe Schwefelsäuregehalt des ostindischen Rohsalpeters kann füglich vernachlässigt werden und wenn man von allen Bestandtheilen der Beimengungen den Chlor- und Kalkgehalt ermittelt und letzteren als mit Salpetersäure verbunden berechnet, und einer der salpetersauren Kalkerde gleiche Zahl für Magnesia mit Schwefelsäure und dem Rest der Salpetersäure verbunden, addirt, so wird man in der Regel keinen erheblichen Fehler begehen. Es ist aber immer nothwendig, die von der oxalsauren Kalkerde abfiltrirte Flüssigkeit mit Phosphorsäure zu fällen und den zu Boden gefallenen Niederschlag mit dem der oxalsauren Kalkerde zu vergleichen. Ist augenscheinlich der Magnesianiederschlag viel grösser als der Kalkniederschlag, so muss man ihn quantitativ bestimmen. Die Analyse ist, wenn blos Chlor und Kalkerde ermittelt werden, einfach und man kann deren 2—3 in einem Tage anfangen und am andern Tage vollendet haben. Ich habe bei solchen Untersuchungen auch einige Male eine Gegenprobe zu machen versucht, indem ich eine grössere Menge (z. B. $^1/_2$ Pfund) des zu untersuchenden Rohsalpeters nach der in den Läutereien gewöhnlichen Raffinirmethode behandelte. Ich erhielt in der Regel auf diese Weise ein Deficit von $1^1/_2$—2 p. C. an reinem Salpeter, eine Menge, welche bei der Raffinerie ausser den andern Beimengungen nicht selten auch verloren geht.

Diese Probe ist übrigens nicht zu vernachlässigen, denn sie weist in einem stark mit Chilisalpeter versetzten Rohsalpeter den Gehalt des salpetersauren Natrons nach. Wenn nämlich die Silberlösung nur wenig Chlor angiebt und auch nur Spuren von Kalkerde und Magnesia vorhanden sind, wird in der Probe des Auskrystallisirens ein bedeutender Ausfall entstehen.

In der Pulverfabrik in Spandau hat man den etwaigen Ge-

halt an salpetersaurem Natron dadurch zu ermitteln versucht,*) dass man Gemenge von reinstem Salpeter mit verschiedenen Procenten reinem salpetersaurem Natron gemacht hat und diese als Vergleichsproben neben einen zu untersuchenden Rohsalpeter über ein unter einer Glasglocke befindliches Gefäss mit Wasser stellte. Aus dem Gewicht des angezogenen Wassers in beiden Proben schliesst man auf den Gehalt des Rohsalpeters an salpetersaurem Natron.

Diese Methode kann indess nur dann vergleichbare Resultate geben, wenn man weiss, dass der Rohsalpeter als Verunreinigung nichts als salpetersaures Natron enthält. Beim ostindischen Salpeter ist diess nicht der Fall, ja es erhellt sogar aus den oben angeführten Analysen und Erörterungen, dass bei weitem hygroskopischere Salze, als das salpetersaure Natron ist, in ihm vorhanden sein müssen. Denn nimmt man alles als Chlornatrium berechnete Natrium mit Salpetersäure verbunden an und alles Chlor mit Kalium, so ist ein Theil der Kalkerde oder Magnesia, weil die vorhandene Schwefelsäure zur Sättigung dieser Basen nicht ausreicht, mit Salpetersäure verbunden. Oder vertheilt man das Chlor auf Magnesia und Kalkerde, so erhält man nicht minder hygroskopische Salze.

Zur Untersuchung eines (muthmasslich mit Chilisalpeter versetzten) Rohsalpeters habe ich daher die früher von Longchamp**) empfohlene Methode anzuwenden versucht.

Zuerst überzeugte ich mich, dass wirklich die Zersetzung zwischen salpetersaurem Natron und Chlorkalium leicht stattfindet, was nicht selten in Abrede gestellt worden ist. Sodann machte ich einige quantitative Versuche, die alle ziemlich gleich ausfielen und von denen einer hier angeführt werden mag, der das günstigste Resultat lieferte. 50 Gr. reines salpetersaures Natron wurden mit 43,765 Gr. reinem Chlorkalium gemischt und die abgedampfte Lösung einer langsamen Krystallisation überlassen. Die dabei angeschossenen Salpeterkrystalle wurden zertrümmert, zweimal mit wenig kaltem Wasser gewaschen und im Gefäss vorläufig bei Seite gesetzt. Die mit den Waschwässern vereinigte Mutterlauge zeigte bei schnellem Eindampfen auf ihrer

*) Archiv für d. Pr. Offiz. d. Artill.- u. Ingen.-Corps. Bd. II., p. 22.

**) *Ann. d.* Chem. et de Phys. IX., 9.

Oberfläche Krystalle von Chlormetallen und setzte beim Eindampfen keine Salpeterkrystalle ab. Sie wurde daher durch fortwährendes langsames Eindampfen stärker concentrirt und die dabei ausgeschiedenen Chlormetalle herausgebracht. Beim Erkalten setzte die Flüssigkeit wieder Salpeter ab, welcher wie der vorige behandelt wurde; dieselbe Operation konnte aber nicht noch ein drittes Mal wiederholt werden. Die zu den beiden verschiedenen Malen ausgeschiedenen Salpeterkrystalle wurden alsdann vereinigt einer Reinigung durch Präcipitation (nach der bei der Raffination üblichen Methode) unterworfen, bei 150° getrocknet und gewogen. Ich erhielt 42 Gr. reinen Salpeter, dessen Lösung mit salpeters. Silberoxyd kaum sich trübte. Der Rechnung nach hätte ich 59,35 Gr. Salpeter erhalten müssen.

Ein anderer Versuch war folgender: 50 Gr. salpeters. Natron 59,35 Gr. reiner Salpeter wurden gelöst und stark abgedampft. Der während des Erkaltens unter fortdauerndem Umrühren ausgeschiedene Salpeter wurde 2 Mal mit kaltem Wasser gewaschen, bei 150° getrocknet und betrug 49 Gr. Die mit den Waschwässern vereinigte Mutterlauge lieferte bei langsamer Krystallisation 38 Gr. und die Mutterlauge davon (auf die Art wie im vorigen Versuch die 2te behandelt) gab noch 8 Gr. Salpeter; diese 46 Gr. wurden einer Reinigung durch Präcipitation unterworfen und gaben 41 Gr. reinen Salpeter. Aus 109,35 Gr. der ursprünglichen Mischung erhielt ich also 90 Gr. reinen Salpeter.

Obwohl bei dieser Methode ein Deficit von fast 18 p. C. des der Rechnung nach zu erhaltenden Salpeters sich ergab, so halte ich sie doch für praktisch anwendbar, sobald ein Fabrikant einen mit Chilisalpeter verunreinigten Rohsalpeter ankaufen und verarbeiten will. Denn ungefähr eben so viel, als ich bei der erwähnten Probe erhielt, wird auch bei der fabrikmässigen Verarbeitung herauskommen, vielleicht noch etwas mehr. Aber die Raffination wird etwas kostspieliger wegen der längeren Zeitdauer und einer grössern Anzahl von Apparaten. Man muss nämlich nach der ersten Präcipitation von Salpeter die Mutterlaugen langsam verdampfen und die dabei ausgeschiedenen Salpeterkrystalle wie Rohsalpeter raffiniren.

Ich will nur noch schliesslich des Mittels gedenken, durch welches ich mich von der Reinheit der Producte während der Ausführung des letztern Versuchs überzeugte. Die erste Menge

präcipitirten Salpeters, dessen zweites Waschwasser mit salpetersaurem Silberoxyd kaum noch eine Trübung zeigte, wurde nach dem Wägen, mit viel kaltem Wasser übergossen, 24 Stunden stehen gelassen. Ein Tropfen der Lösung verräth beim Krystallisiren unter dem Mikroskop die Anwesenheit von salpetersaurem Natron sogleich durch die Rhomboeder oder scheinbar rhombischen Prismen mit schiefen Endflächen, während die geraden Prismen des Salpeters, selbst wenn sie fast gleiche Dimensionen in Länge und Breite haben, durch die Modificationen an den Enden bei einiger Uebung sogleich zu erkennen sind. Es ist dabei das Phänomen, welches Berzelius*) beschrieben hat, nicht ausser Acht zu lassen und die etwa entstandenen Rhomboeder mit einer Nadel zu berühren. Die Chlormetalle werden aber sehr leicht an ihrer Form erkannt und es ist am besten sich concentrirte Lösungen von Chlorkalium, reinem Salpeter, reinem salpetersaurem Natron und einem Gemisch der beiden letztern aus ungef. 95% $\dot{K}\ddot{N}$ und 5% $\dot{Na}\ddot{N}$ als Vergleichsproben vorräthig zu erhalten, von denen man einen Tropfen neben dem zu untersuchenden beobachtet.

XXXIII.

Prüfung von Camphinelampen in Vergleich mit Gas, Oel und Wachs.

Die technische Section der „Gesellschaft zur Beförderung der Künste und nützlichen Gewerbe“ in Hamburg hat durch einen aus ihrer Mitte gewählten Ausschuss (Prof. Bubendey, Plath und Ruete) eine vergleichende Prüfung des Brennwerthes von Camphine**), Gas, Oel und Wachs anstellen lassen.

*) Lehrb. d. Chem. 5te Aufl. III., 130.

**) Das Camphine ist bekanntlich eine Leuchtmaterie, welche in England zuerst angewendet, jetzt aber auch in Deutschland angefertigt wird. Es besteht aus einem Gemisch von Alkohol und verändertem Terpenthinöl. Die Bereitung des letztern wird zur Zeit noch geheim ge-

Es sind sowohl die Camphinelampen als auch Carcels-*) mpen photometrischen Versuchen im Vergleich zu Röhrengas d Wachskerzen untersucht worden.

Etwa 2 Stunden vor Beginn der Versuche waren die verhiedenen Lampen in Ordnung gebracht und angezündet worn. Zur Ermittelung des Consums wurden die Lampen sammt illung vor dem Anzünden sowohl als nach beendigter Unterchung genau gewogen.

Der Gang bei der Untersuchung war der, dass in den bein ersten Malen sämmtliche Lampen mittelst des Wright'schen iotometers gegen eine Gasflamme verglichen und die Rumford'he Methode zum Vergleich angewendet wurde.

Die bei den Untersuchungen angewandte Gaslampe war mit nem sogenannten Oeconomic-Brenner versehen und ergab bei nem Druck von 0,6 Zoll vor dem Brenner und einem Consum n 5 Cubikfuss per Stunde eine Lichthelle = $17^1/_2$ Wachskerzen tztere 13 Zoll lang, 6 St. auf 1 Pfd.).

Zur Erleichterung der Uebersicht sind die erhaltenen Reltate auf die Kosten einer Lichthelle während 12 Stunden reicirt worden und es ergiebt sich, wenn das Mittel aus den iden angeführten Versuchsreihen genommen wird, folgendes sultat.

Um die Lichthelle von einer Normal-Wachskerze (von oben schriebener Länge und Gewicht) während 12 Stunden zu erngen, sind die Kosten:

Für eine Gasflamme	3,83	Pfennige
Für die mit Camphine gefüllte Lampe	7,35	„
Für die Carcel-Oellampe	10,42	„
Für die Normal-Wachskerze	82,80	„

Bei einem andern Versuche wurden die Lampen nicht gen eine Gasflamme, sondern direct gegen eine Normal-Wachsrze verglichen und es ergab sich hieraus folgendes Resultat. ie Kosten sind:

ilten und es ist fraglich, ob es, wie Einige behaupten, durch Destiltion des gewöhnlichen Terpenthinöls mit Chlorkalk oder wie man vielicht vermuthen könnte, durch Destillation mit Schwefelsäure beitet wird.

*) S. Knapp Lehrb. d. chem. Technologie. I. 124.

Für eine Gasflamme	3,83	Pfennige
Für die mit Camphine gefüllte Lampe	6,25	„
Für die Carcel-Oellampe	8,15	„
Für die Normal-Wachskerze	82,8	„

Die erlangten Lichtstärken der verschiedenen Lampen stellen sich folgendermaassen:

Für die Gasflamme bei 20 Löchern und einem Durchmesser des Brenners von	11/16 Zoll	= 17½
Für die Camphinelampe	14/16 „	= 11
Für die Carcellampe	15/16 „	= 10½
Für die Normal-Wachskerze		= 1.

Nimmt man aus allen Versuchsreihen das arithmetische Mittel, so erhält man folgende Zusammenstellung:

Die Lichthelle einer Normal-Wachskerze kostet während 12 Stunden:

Für die Gasflamme	3,83	Pfennige
Für die Camphinelampe	6,80	„
Für die Carcel-Oellampe	9,28	„
Für die Normal-Wachskerze	82,80	„

Obige Erleuchtungsarten würden sich zur Hervorbringung einer und derselben Lichthelle hinsichtlich des Kostenpunktes also verhalten:

Gas	:	Camphine	:	Carcel	:	Wachskerzen
383	:	680	:	928	:	8280
oder annähernd wie						
16	:	29	:	39	:	346

Die Camphinelampen gaben ein helles, schönes durchaus weisses Licht und es findet nach weiter angestellten Versuchen im täglichen Gebrauch kein übler Geruch dabei statt. Auch hat es sich herausgestellt, dass eine besonders sorgfältige Behandlung der Lampe, namentlich genaues Abschneiden des Dochtes, Entleeren der Lampe etc., wie solches bei Anwendung der älteren Camphine erforderlich war, bei der zur Untersuchung angewandten Camphine*) neuerer Fabrication durchaus nicht unumgänglich nothwendig sich zeigte.

Das weniger günstige Resultat hinsichtlich des Kostenpreises

*) Es war aus der chemischen Fabrik des Herrn L. W. A. Jacobi *in Hamburg*.

bei der Carcel-Oellampe bessert sich bei mässigern Oelpreisen, denn es war bei den vergleichenden Untersuchungen der zur Zeit hohe Oelpreis von 6 Schilling per Pfund zu Grunde gelegt.

Hinsichtlich des Kostenpunktes ist die Beleuchtung mit Wachskerzen die entschieden unvortheilhafteste.

XXXIV.

Beiträge zur Kenntniss des pancreatischen Saftes.

Von

J. L. Lassaigne.

(Compt. rend. XXXI. p. 745.)

Es ist aus den interessanten Untersuchungen von Bernard*) und Barreswil**) bekannt, dass der pancreatische Saft die merkwürdige Eigenschaft besitzt, fette Körper vegetabilischen und thierischen Ursprungs zu emulsioniren und sie bei einer Temperatur von 38° in fette Säuren und in Glycerin umzuwandeln.

Herr Bernard hatte die Güte, mir eine kleine Menge der pancreatischen Flüssigkeit zukommen zu lassen, welche er selbst in der Thierarzneischule zu Alfort von einem Hunde mittlerer Grösse gesammelt hatte.

Die mit dieser Flüssigkeit angestellten Versuche setzen mich in den Stand, den den Physiologen schon bekannten Thatsachen einige neue hinzuzufügen.

1. Die Einwirkung des pancreatischen Saftes auf die Oele geht schon bei einer Temperatur von + 12—15° in weniger als einigen Stunden vor sich. Wenn man ein blaues Lackmuspapier an mehreren Stellen mit einer Emulsion von Olivenöl und pancreatischem Saft befeuchtet, so röthen sich die befeuchteten Stellen von der Peripherie nach dem Centrum zu.

2. Bei einer Temperatur von 15° wird ein Gemenge von

---

*) D. Journ. XLVIII. p. 102.
**) D. Journ. L. p. 137.

pancreatischem Saft und Olivenöl, das sich in einem Gefässe befindet, schon nach einigen Stunden sauer.

3. Dieses Sauerwerden geht auch in verschiedenen Gasen, wie im Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Kohlenoxydgas vor sich; die Luft scheint sich demnach bei dieser eigenthümlichen Reaction nicht zu betheiligen, welches wohl der Einwirkung der katalytischen Kraft zugeschrieben werden könnte.

4. Der pancreatische Saft behält seine alkalische Reaction und seine Eigenschaft, Oel zu zersetzen, mehrere Tage lang bei.

5. Unter Umständen, unter welchen das Oel durch den Contact mit pancreatischem Saft verändert worden ist, behalten Gummi und Zucker, wenn sie in dieser Flüssigkeit gelöst werden, ihre Neutralität bei, was zeigt, dass der pancreatische Saft ganz besonders auf die Fette einwirkt.

XXXV.

Ueber Pyroglycerin.

Von

Sobrero.

(Journ. de Pharm. Avril 1850.)

Sobrero bezeichnet mit diesem Namen eine Verbindung, die er durch Behandeln des Glycerins mit einer Mischung von Schwefel- und Salpetersäure in den nämlichen Verhältnissen wie bei der Darstellung der Schiessbaumwolle darstellte. Dieses Präparat ist flüssig, explodirt heftig, schmeckt ausserordentlich bitter und hat sehr giftige Eigenschaften; zwei bis drei Centigramm sind hinreichend, einen Hund augenblicklich zu tödten. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel; mit Salpetersäure bildet es eine Art von Königswasser. Eine Analyse desselben wurde nicht angestellt, doch scheint es Salpetersäure zu enthalten.

XXXVI.

Ueber Bildung von wasserfreiem Alaun in krystallisirtem Zustande.

Vom

Fürsten zu Salm-Horstmar.

Geglühte Thonerde, etwas schwefelsäurehaltig, durch Fällen von Ammoniakalaun mit Ammoniak erhalten, wurde mit der 4fachen Menge 2fach schwefelsaurem Kali geschmolzen. Die geschmolzene Masse, mit blasiger krystallinischer Oberfläche, mit warmem Wasser behandelt, liess einen in Wasser unauflöslichen Rückstand, der unter dem Mikroscop betrachtet aus sehr dünnen durchsichtigen *sechsseitigen* Tafeln bestand, die, mit chromatisch polarisirtem Licht betrachtet, *einfach* lichtbrechend waren. Nur sehr einzelne Krystalle waren doppelt lichtbrechend und schienen von anderer Form zu sein.

Sie lösen sich in wenig verdünnter Schwefelsäure sowohl als in Salzsäure in der Wärme langsam auf.

Die Krystalle bestehen aus Schwefelsäure, Thonerde und Kali. Nach einer allerdings nicht ganz genauen Analyse der in ganzen Krystallen, nicht als feines Pulver, mit Wasser ausgekochten Krystalle betrug der Kaligehalt nahe 23 p. C., also etwas mehr Kali, als dem wasserfreien Alaun entspricht, doch spricht die Art der Darstellung dafür, dass etwas schwefelsaures Kali mechanisch zwischen den Lamellen der Krystalle eingeschlossen sein mochte. Schwefelsäure fand sich darin 30,7, folglich 46,3 p. C. Thonerde aus dem Verlust berechnet.

Ob die Krystalle dem regulären System angehören, *wofür* die einfache Berechnung des Lichtes spricht, wage ich nicht zu bestimmen, weil die Krystalle so dünn sind, dass die Lage der übrigen Flächen sehr schwer zu beurtheilen ist.

Verkauf von vanadinhaltigem Eisenstein.

Der vanadinhaltige Eisenstein (Bohnerz) von Haverloh am Harz, der ein wohlfeiles Material zur Darstellung des Vanadiums darbietet, ist bei der *Altenau-Lerbacher Eisenhütten-Administration zu Zellerfeld* käuflich zu haben. Das Kistchen mit 25 Pfd. kostet incl. Verpackung, 8 Ggr. (10 Ngr.) oder 36 Kreuzer, der Centner also 1 Thlr. 10 Ngr,

---

Literatur.

Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie. In Verbindung mit mehreren Gelehrten herausgegeben von Liebig, Poggendorff und Wöhler. Redigirt von Dr. H. Kolbe. 4. Bandes 5–7. Lieferung. Braunschweig. Druck und Verlag von Vieweg u. Sohn. 1851.

Supplimente zum Handwörterbuche der reinen und angewandten Chemie. Redigirt von Kolbe. 3. Lieferung. Braunschweig. Druck u. Verlag von Vieweg u. Sohn. 1851.

Journal für Physik und physikalische Chemie des Auslandes in vollständigen Uebersetzungen herausgegeben von Dr. A. Krönig. Band I. Heft 1. Nebst einer Steindrucktafel. Berlin, 1851. In Commission bei F. Schneider u. Comp.

Die galvanische Vergoldung und Versilberung, sowohl matt als glänzend sowie die Verkupferung, Verzinnung etc. auf demselben Wege. Nach eigenen Erfahrungen bearbeitet von Dr. L. Elsner. Zweite vermehrte Auflage. Mit 2 lithogrph. Abbildungen. Leipzig, 1851. C. F. Amelangs Verlag.

Das Opium und seine Bestandtheile. Eine Zusammenstellung der bis zum heutigen Tage hierüber gesammelten Erfahrungen. Von H. Hirzel. Leipzig, 1851. Verlag von W. Baensch. 8. 48 S.

XXXVII.
Ueber die Oelkuchen.

Von

Soubeiran und **Girardin.**

(*Journ. de Pharm. et de Chim. XIX. p. 87.*)

Die Oelkuchen sind für die Landwirthschaft in zweierlei Beziehung wichtig. In Pulverform oder mit Harn gemengt bilden sie ein kräftiges Düngmittel; andrerseits bieten sie ein ausgezeichnetes Viehfutter dar, das mit Vortheil zum Mästen benutzt wird.

Die ausserordentliche Ausfuhr dieses Artikels nach England ist ein Beweis für den Werth desselben. Von 1836—1840 wurden aus Frankreich nach England mehr als 120 Millionen Kilogramme transportirt, und in den Jahren 1840—1847 steigerte sich die Quantität bis auf 254,361,000 Kilogramme.

Bis jetzt sind die Oelkuchen noch nicht vollständig analysirt worden; Boussingault und Payen bestimmten nur die Menge des darin enthaltenen Stickstoffs und suchten nun durch die Quantität desselben das Aequivalent einer jeden Sorte zu ermitteln.

Wenn es gleich nicht in Abrede zu stellen ist, dass *eine Düngersorte einen um so grössern Werth hat, als die Menge der darin enthaltenen stickstoffhaltigen organischen Substanz beträchtlich ist*, so ist es doch jetzt auch nicht zu verkennen, dass auch einige andere Bestandtheile, die zuweilen in beträchtlicher Menge, wie die Mineralsalze, im Dünger vorkommen, wesentlichen Einfluss an den düngenden Eigenschaften haben. Die Praxis hat sich hierüber bereits ausgesprochen und um den comparativen Werth eines Düngers zu bestimmen, scheint es ausgemacht zu sein, dass zugleich die Menge des Humus oder derjenigen *Substanz*, aus welcher sich Humus bilden kann, die

Natur und die Menge der Salze und endlich die Quantität der stickstoffhaltigen Substanz in Betracht gezogen werden muss.

Von dieser Aussicht ausgehend, unternahmen wir eine vergleichende Untersuchung der im Handel vorkommenden Oelkuchensorten. In folgender Abhandlung sind unsere Versuche und die dabei erhaltenen Resultate enthalten.

1. Die erste Operation bezweckte die Bestimmung der Wassermenge, die sich in dem trocknen Oelkuchen, so wie er verkauft wird, befindet.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Gramme fein gepulverter verschiedener Oelkuchen bei 100° in einem Strom trockner Kohlensäure getrocknet. Es wurde dabei der Zutritt der Luft vermieden, da das noch in dem Pulver befindliche Oel Sauerstoff absorbiren konnte, und dadurch die Resultate unrichtig ausgefallen sein würden.

Die Quantität des Wassers in 100 Theilen verschiedener Oelkuchen betrug:

in Kuchen von Leindotter	14,5
„ „ „ Bucheckern	14,0
„ „ „ Hanf	13,8
„ „ „ Kohlreps	13,2
„ „ „ Erdnuss (Arachis hypogaea)	12,0
„ „ „ Leinsaamen	11,0
„ „ „ Mohn	11,0
„ „ „ Sesam	11,0

2. Um die Menge des noch in den Kuchen zurückgehaltenen Oeles zu bestimmen, wurden die fein gepulverten Kuchen mit wasserhaltigem Aether ausgezogen. Die Operation wurde mit 2 Grm. Pulver ausgeführt. Letzteres wurde nach dem vollständigen Ausziehen getrocknet. Der Verlust gab das Wasser und das Oel; es lässt sich daraus leicht die wirkliche Menge der fetten Substanzen berechnen.

Wir erhielten folgende Resultate:

Kuchen von	Mohn	enthielt	14 p. C. Oel,
„	Kohlreps	„	14,1
„	Sesam	„	13,0
„	Leindotter	„	12,2
„	Lein	„	12,0
„	Erdnuss	„	12,0
„	Hanf	„	6,3
„	Bucheckern	„	4,0

3. Die Quantität des Stickstoffs wurde dadurch bestimmt, *dass ein Grm.* der nicht getrockneten Substanz mit Natronkalk

mischt, nach Varrentrapp und Will behandelt wurde. Aus r. sauren ammoniakhaltigen Flüssigkeit bestimmte man das mmoniak nach Péligot's Methode mit Hülfe von zuckersaurem lk.

Diese Analyse gab folgende Resultate:

Kuchen von	Mohn	enthielt	7,00	p. C. Stickstoff,
„	Hanf	„	6,20	„
„	Erdnuss	„	6,07	„
„	Lein	„	6,00	„
„	Sesam	„	5,57	„
„	Leindotter	„	5,57	„
„	Sommerreps	„	5,55	„
„	Bucheckern	„	4,50	„

Boussingault und Payen fanden in den Erdnussölkuchen 33 p. C. Stickstoff, also weit mehr als wir; es ist aber hinzuzufügen, dass diese Chemiker die von ihrer äussern Hülle beiten Körner anwendeten. Diese Hülle zeigt keine der Eigenhaften der Körner und macht mindestens den dritten Theil r gewöhnlichen Oelkuchen aus. Der Werth dieser Oelkuchenrte ist demnach von den genannten Chemikern viel zu hoch stimmt worden.

Der Oelkuchen der Bucheckern zeigte sich bei unsern Verchen am stickstoffärmsten; Boussingault und Payen haben sselbe gefunden.

4. Zur Bestimmung der Aschenmenge wurde ein Gramm ner jeden Oelkuchensorte in einem Porcellannachen im Muffelen verbrannt; wir erhielten dabei folgende Resultate:

Kuchen von	Mohn	gaben	12,5	p. C. Asche,
„	Hanf	„	10,5	„
„	Sesam	„	9,5	„
„	Leindotter	„	8,2	„
„	Lein	„	7,0	„
„	Kohlreps	„	6,5	„
„	Bucheckern	„	6,2	„
„	Erdnuss	„	5,0	„

Die Aschen der Erdnüsse, der Bucheckern und des Sesams agiren stark alkalisch; die anderen zeigen eine ähnliche, obeich bei weitem schwächere Reaction.

In allen, ausgenommen in der Asche des Hanfs, kommen hwefelsaure Salze vor.

In allen Aschen geben Reagentien die Gegenwart von Chlor, osphorsauren und Kalksalzen an. Letztere sind besonders in

der Asche der Bucheckern und des Mohns in grosser Menge vorhanden; die Asche der Erdnüsse allein zeigt keine Spur.

Die Verhältnisse zwischen den löslichen und unlöslichen Bestandtheilen der Asche wurde folgendermaassen gefunden.

In 100 Gewichtstheilen dieser Asche waren enthalten:

	Lösliche Salze.	Unlöslicher Theil.
Kuchen von Leindotter	1,2	98,8
„ Kohlreps	2,0	98,0
„ Mohn	5,0	95,0
„ Erdnuss	5,5	94,5
„ Hanf	5,5	94,5
„ Sesam	6,0	94,0
„ Bucheckern	7,0	93,0
„ Lein	10,0	90,0

5. Die Bestimmung der Menge der phosphorsauren Salze in der Asche bot grössere Schwierigkeiten dar. Die Untersuchung dieser Salze fand sich durch den Umstand vereinfacht, dass die Thonerde, welche in diesen Aschen enthalten ist, sich bei der Digestion mit Chlorwasserstoffsäure nicht löst. Wir überzeugten uns davon auf folgende Weise.

Nachdem die Lösung der Asche in Chlorwasserstoffsäure filtrirt und mit Wasser verdünnt worden war, wurde dieselbe durch überschüssiges Aetzkali gefällt. Zu der filtrirten Flüssigkeit wurde eine Lösung von Wasserglas gesetzt und das Gemisch bis zum Sieden erhitzt. Es zeigte sich nicht die geringste Trübung, die eingetreten sein müsste, wenn die ursprüngliche Lösung Thonerde enthalten hätte.

Darauf wurde die Quantität der phosphorsauren Salze nach Raewsky's Verfahren bestimmt. Diese Methode ist allerdings nicht diejenige, welche die genauesten Resultate giebt; sie ist aber diejenige, die am einfachsten und am leichtesten auszuführen ist. Die nach derselben erhaltene Menge Phosphorsäure fällt aber stets etwas zu gering aus.

Die Asche wurde mit Chlorwasserstoffsäure in der Wärme behandelt, die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit Ammoniak übersättigt und der entstehende Niederschlag in überschüssiger Essigsäure gelöst. Darauf wurde eine Lösung von gleichen Gewichtstheilen essigsaurem Natron und Eisenalaun zugesetzt, der entstandene Niederschlag von phosphorsaurem Eisenoxyd auf einem Filter gesammelt, gewaschen und darauf in verdünnter warmer Chlorwasserstoffsäure gelöst. Die Lösung des

Eisenoxydes wurde durch Zink zu Oxydul reducirt und die Operation dadurch beendigt, dass man die Menge einer zur Entfärbung nothwendigen titrirten Lösung von mangansaurem Kali bestimmte.

In 100 Theilen der Asche fanden sich folgende Mengen phosphorsaurer Kalk, der als mit der Knochenerde gleich zusammengesetzt betrachtet wurde.

Kuchen von Mohn	enthielten	70	p. C. Knochenerde,
„ Lein	„	68	„
„ Hanf	„	68	„
„ Sommerreps	„	66	„
„ Leindotter	„	50	„
„ Sesam	„	33	„
„ Bucheckern	„	33	„
„ Erdnuss	„	24	„

6. Folgende Tabelle enthält die verschiedenen Resultate unserer Analysen:

In 1000 Theilen Oelkuchen fanden sich:

	Erdnuss.	Leindotter.	Hanf.	Sommerreps.	Bucheckern.	Lein.	Mohn.	Sesam.
Wasser	120	145	138	132	140	110	110	110
Oel	120	122	63	141	40	120	142	130
Organische Substanzen	710	651	694	662	758	700	623	665
Asche u. Mineralsalze	50	82	105	65	62	70	125	95
	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000

In den organischen Substanzen der Oelkuchen fanden sich:

	Stickstoff	60,7	55,7	62,0	55,5	45,0	60,0	70,0	55,7
In der Asche	Lösliche Salze	2,7	0,98	5,77	1,3	1,24	7,0	6,2	5,7
	Phosphors. Kalk	12	42	71	65	21	49	63	32

Diese Resultate sind für die Praxis nur als approximative zu betrachten, denn es ist gewiss, dass jeder Oelkuchen bei der Analyse Differenzen zeigen wird, die von dessen Ursprung und der Bereitungsweise abhängig sind.

Bucheckerölkuchen aus dem Departement der Oise gab uns nur 4,5 p. C. Asche anstatt 6,2 p. C. Die Farbe dieser Asche war weit dunkler und der Kuchen enthielt nur 17 p. C. phosphorsauren Kalk anstatt 21.

Alle anderen Bestandtheile mussten demnach ebenfalls variiren.

Will man für einen speciellen Fall eine neue Analyse an-

stellen, so kann man eine detaillirte Untersuchung ersparen. Die beiden wesentlichen Bestandtheile eines Oelkuchens sind der Stickstoff und die phosphorsauren Salze, die Analyse braucht sich deshalb nur auf diese beiden Elemente zu erstrecken.

Schlüsse und Anwendungen.

7. Wie die vorstehenden Analysen zeigen, haben die verschiedenen Oelkuchen des Handels durchaus keine gleiche Zusammensetzung und enthalten Stickstoff und phosphorsaure Salze nicht in demselben Verhältnisse. Nach der Menge der in ihnen enthaltenen wirksamen Bestandtheile folgen sie in der nachstehenden Reihe auf einander:

In Bezug auf den Stickstoff.				In Bezug a. d. phosphors. Salze.			
Kuchen v.	Mohn	7,0	p. C.	Kuchen v.	Hanf	7,10	p. C.
„	Hanf	6,20	„	„	Sommerreps	6,50	„
„	Erdnuss	6,07	„	„	Mohn	6,30	„
„	Lein	6,00	„	„	Lein	4,90	„
„	Sesam	5,57	„	„	Leindotter	4,20	„
„	Leindotter	5,57	„	„	Sesam	3,20	„
„	Sommerreps	5,55	„	„	Bucheckern	2,10	„
„	Bucheckern	4,50	„	„	Erdnuss	1,20	„

8. Bei Vergleichung der Oelkuchen unter sich in Bezug auf ihren Gehalt an phosphorsauren Salzen wird man veranlasst, dieselben in zwei Gruppen zu theilen. Einige Oelkuchensorten sind reich an diesen Salzen, da die Menge derselben 4,20 bis 7,0 p. C. beträgt; zu ihnen gehören die Kuchen von Leindotter, Lein, Mohn, Sommerreps und Hanf. Die anderen enthalten wenig, nämlich nur 1,20—3,20 p. C. phosphorsaure Salze; solche Kuchen sind die von Erdnuss, Bucheckern und Sesam.

Dieser Unterschied findet seine natürliche Erklärung in den Bedingungen der Cultur, welche gewöhnlich bei den in Frage stehenden Oelpflanzen angewendet wird. Die Pflanzen der ersten Gruppe werden gewöhnlich in reichlich gedüngtem Boden cultivirt; sie finden demnach in dem Boden eine reichliche Menge von Salzsubstanzen, hauptsächlich von phosphorsauren Salzen, die in grosser Menge aufgenommen werden.

Für die Pflanzen der zweiten Gruppe verhält es sich anders. Der Sesam wächst gewöhnlich in Egypten nach dem Getreide und dem Welschkorn auf einem Boden, der keine andere Düngung erhält, als diejenige, welche ihm die periodischen Ueberschwemmungen des Nils zuführen. Die Buche, welche die *Bucheckern* producirt, auf thon-kalkhaltigem Boden wächst.

Die Erdnuss endlich wird in der neuen Welt wie am Senegal in einem leichten, sandigen Boden gebaut, welchem man nur sehr selten animalischen Dünger giebt. Es darf daher nicht Wunder nehmen, dass diese drei Pflanzen vergleichungsweise mit den europäischen Oelpflanzen sehr arm an phosphorsauren Salzen sind.

9. Wenn man gestützt auf unsere Analysen, die Quantitäten dieser verschiedenen Oelkuchensorten erfahren will, die zur Düngung einer Hectare erforderlich sind, als Vergleichungspunkt guten Stalldünger und sich nur auf die beiden Hauptbestandtheile des Düngers, den Stickstoff und die phosphorsauren Salze beschränkt, so gelangt man zu folgenden Resultaten.

In 30,000 Kilogrammen Stalldünger, den man gewöhnlich bei der Wechselwirthschaft anwendet, sind enthalten:

124 Kilogramme Stickstoff,
und 81 „ Knochenerde.

Um dieselben Mengen dieser Substanzen mit Anwendung der Oelkuchen zu haben, bedarf es folgender Quantitäten:

	Für d. Stickstoff.	Für d. phosphors. Salze.
Kuchen von Hanf	2000 Kil.	1140 Kil.
„ Lein	2066 „	1174 „
„ Sommerreps	2234 „	1246 „
„ Mohn	1171 „	1285 „
„ Leindotter	2226 „	1930 „
„ Sesam	2226 „	2531 „
„ Bucheckern	2755 „	3810 „
„ Erdnuss	3031 „	6750 „

Hauptsächlich wendet man den Sommerrepsölkuchen als Düngemittel an. Im Departement du Nord und in Flandern wendet man 12—1500 Kilogramme auf die Hectare an; in der Ebene von Caen 1200 Kilogr.; in England ungefähr 1000 Kilogr.; das Mittel beträgt demnach 1200 Kilogr.

Wenn man diese Zahlen mit denen der vorstehenden Tabelle vergleicht, so findet man, dass diese 1200 Kilogramme Sommerrepskuchen, welche die Praxis für hinreichend für eine Hectare Land erkannt hat, genau dieselbe Menge von phosphorsauren Salzen enthalten, als der Dünger; in dieser Quantität enthält aber dieses Düngemittel ein Drittel weniger Stickstoff.

Für die Oelkuchen des Hanfes, Leins und Mohns, welche minder häufig als Düngemittel Anwendung finden, gilt fast das nämliche.

Wollte man auf die Theorie gestützt, aus den vorstehenden Thatsachen Schlüsse ziehen, so müsste man sagen:

1. Dass es gleichgiltig ist, welche von den vier Oelkuchensorten man anwendet und dass nur der Preis und die Leichtigkeit, mit der man sich die eine oder die andere Sorte verschaffen kann, über die Wahl entscheidet.

2. Dass der chemischen Zusammensetzung dieser Oelkuchen nach zu urtheilen, sie in der gewöhnlich angewandten Quantität nicht allen Anforderungen, die man an einem bei der Wechselwirthschaft angewandten Dünger macht, entsprechen können, dass dieselben aber wohl geeignet sind, wo es sich darum handelt, Pflanzen zu cultiviren, welche noch in dem nämlichen Jahre eine grosse Menge von wirksamen Bestandtheilen dem Boden entziehen. So hat auch in der That die Praxis schon seit langer Zeit entschieden. Mathieu de Dombasle spricht sich darauf bezüglich folgendermaassen aus:

„Ich habe die Beobachtung gemacht, dass die Kohlrepsölkuchen, in der Menge von 1250 Kilogr. auf die Hectare gebracht, gewöhnlich, vorausgesetzt indess, dass die Jahreszeit nicht zu trocken ist, eine Wirkung hervorbringen, welche man mit der reinen Stalldüngung von 300—400 Centnern vergleichen kann; im ersten Jahre; die Wirkung der Oelkuchen erstreckt sich nicht weiter.“

„Bei dem gewöhnlichen Preis der Oelkuchen ist es nicht ökonomisch, dieselben zur Düngung der Cerealien anzuwenden; das Getreide müsste denn sehr hoch im Preise stehen. Wenn aber auf eine künstliche Wiese Getreide gesäet worden ist, so ändern sich die Verhältnisse, denn in diesem Falle tragen die Kuchen wesentlich zum Erfolge der Wiese bei, so dass die Oelkuchen in der That die Ausbeute mehrerer Ernten vergrössern. Dieselbe Beobachtung lässt sich auch auf mehrere pulverförmige oder flüssige Düngerarten anwenden, deren Wirkung gewöhnlich nur ein Jahr dauert und in dieser Combination auf vortheilhaftere Weise Anwendung finden können.“

Der in der Menge von 2200—2500 Kilogramm auf die Hectare angewendete Sesamölkuchen enthält genau dieselbe Quantität an Stickstoff und phosphorsauren Salzen als der Stalldünger. Diese Substanz ist aber selten auf den nördlichen Märkten anzutreffen.

Mit dem in dem Verhältnisse von 2000—2200 Kilogramm auf die Hectare angewendeten Leindotterkuchen verhält es sich eben so; der Preis derselben ist aber nie so hoch, dass diese Kuchensorte nicht angewendet werden kann.

Die Erdnuss und die Bucheckern sind arm an phosphorsauren Salzen. Zu einer Quantität an phosphorsauren Salzen, welche der gleich ist, die sich in 30,000 Kilogr. Dünger findet, brauchte man nicht weniger als 6750 Kilogr. Erdnussölkuchen. Da aber andrerseits 3000 Kilogr. dieses Kuchens die verlangte Menge Stickstoff enthalten, so folgt, dass dieser Dünger nur dann mit Nutzen angewendet werden kann, wenn er mit Substanzen gemischt wird, welche reich an phosphorsauren Salzen sind, wie z. B. mit Knochen oder Beinschwarz.

Dasselbe lässt sich auch von dem Oelkuchen der Bucheckern sagen, von welchem man 3810 Kilogr. zu der in dem Dünger enthaltenen Menge phosphorsaurer Salze und 2750 Kilogr. nur für die aequivalente Menge Stickstoff bedarf, so dass diess Verhältniss, in welchem phosphorsaure Erde beigemengt werden müsste, ein niedrigeres wäre, als bei dem Erdnussölkuchen. Die Anwendung des Bucheckerölkuchens ist ausserdem minder kostspielig, da sein Preis derselbe wie der Erdnussölkuchen ist, man aber eine geringere Menge braucht.

10. Unter allen bekannten Düngern hat die Poudrette die meiste Aehnlichkeit mit den Oelkuchen. Wir ermittelten diejenige Quantität, welche zur Ersetzung des Stickstoffes und der phosphorsauren Salze des Mohndüngers nothwendig ist und fanden, dass 7000 Kilogr. Poudrette für den ersten, 1100 Kilogr. für den zweiten Fall erforderlich seien.

Um eine Hectare Land zu düngen, braucht man nach Jacquemin 20 Hectoliter Poudrette = 1560 Kilogr.; unseren Versuchen zufolge bedarf man 22 Hectoliter = 1750 Kilogr.

Diese 1750 Kilogramm Poudrette enthalten:

Stickstoff	31 Kilogr.
phosphors. Kalk	315 —

d. h. 93 Kilogr. Stickstoff weniger und 234 Kilogr. phosphorsauren Kalk mehr.

Es folgt aus dem Vorstehenden, dass eben so, wie in den Oelkuchen des Sommerrepses, Mohns, Hanfs und Leins, in der Poudrette der Stickstoff mangelt und die phosphorsauren Salze in reichlicher Menge vorhanden sind. Trotzdem ist die Poudrette

ein sehr kräftigwirkendes Düngemittel, welches vor den Oelkuchen den Vorzug hat, dass es die stickstoffhaltigen Substanzen in einer in Wasser wenig löslichen Form enthält, so dass dieselben durch den Regen während des Winters und Frühjahres nicht entfernt werden können. Man kann vielleicht den Oelkuchen dieselbe Eigenschaft ertheilen, wenn man unter dieselben eine gewisse Menge Kalk mengt, denn das Pflanzenalbumin und das Pflanzensureïn, welche in den Kuchen das stickstoffhaltige Princip bilden, gehen mit dem Kalk eine unlösliche Verbindung ein, welche nur sehr langsam fault und nur allmählich das Ammoniak entwickelt, das die Pflanzen absorbiren sollen.

Es ist bemerkenswerth, dass die Praxis genau zu demselben Schlusse geführt worden ist. Denn die Landwirthe aus der Ebene von Caen haben gefunden, dass die Oelkuchen ausgezeichnet auf Kalk- oder Kalkmergelboden wirken, auf thonigem Boden aber fast unwirksam sind. Schwerz empfahl seinerseits zu sechs Theilen Oelkuchen einen Theil Kalk zu-setzen, wenn thoniger Boden gedüngt werden sollte; denselben Rath hat der Eine von uns schon vor mehreren Jahren den Landwirthen der Normandie gegeben.

11. Wenn man zur Bestimmung des vergleichenden Werthes der Oelkuchen nur ihren Stickstoffgehalt berücksichtigt, wie es von Boussingault und Payen geschehen ist, so erhält man Resultate, welche von denen der Praxis durchaus verschieden sind. Der Preis dieser Düngungsmethode auf eine Hectare wird alsdann ein so hoher, dass man diese Düngemittel nicht mehr verwenden kann.

Nach dieser Bestimmungsweise erhält man folgende Zahlen:

	Kilogr.		Frank.	Cent.	Frank.	Cent.
Kuchen von Mohn	1771	à	12	—	212	50
„ „ Hanf	2000	à	12	50	250	—
„ „ Lein	2066	à	15	50	320	—
„ „ Leindotter	2226	à	12	75	283	80
„ „ Sommerreps	2234	à	12	75	284	80
„ „ Bucheckern	2755	à	6	—	165	30
„ „ Erdnuss	3031	à	6	—	181	85
„ „ Sesam Preis unbekannt.						

Mit Ausnahme des Oelkuchens des Mohns, der Bucheckern und der Erdnuss ist der Preis dieser Düngungsmethode niedriger als der mit gewöhnlichem Stalldünger, alle andern sind bei *weitem theurer*. Diese theoretischen Bestimmungen sind aber

so sehr von denen der Praxis entfernt, dass man wohl einsehen kann, dass die Bestimmung von Boussingault und Payen keine genauen Resultate giebt. Und diess ist in der That leicht zu begreifen, da die genannten Chemiker den phosphorsauren Salzen in den Oelkuchen und in der Poudrette keine Rechnung tragen, obgleich diese Salze so nothwendig zur Vegetation der Cerealien sind.

12. Eine andere Benutzung der Oelkuchen in der Landwirthschaft ist die als Zuschlag zum Viehfutter und zum Mästen der Thiere. Praxis und Theorie sprechen sich einstimmig günstig über die nährenden Eigenschaften dieser Rückstände aus.

Es ist auch leicht einzusehen, warum diese Kuchen so nährend sind. Alle ölhaltigen Saamen enthalten eine nicht unbedeutende Menge einer stickstoffhaltigen Substanz, die durch ihre Zusammensetzung und ihre Eigenschaften dem Caseïn der Milch gleicht. Der in der Presse zurückbleibende Kuchen enthält die ganze Menge dieser stickstoffhaltigen Substanz, in welcher 16 p. C. Stickstoff enthalten sind; diese Menge entspricht 42 p. C. Fleisch. Neben dieser zur Ernährung so geeigneten Substanz finden sich in dem Oelkuchen 10—12 p. C. fette Substanz, die ohne weiteres assimilirt werden kann, endlich phosphorsaure Erdsalze, welche zum Bau des Knochengerüstes beitragen.

Die Physiologie lehrt uns, dass diejenige Nahrungssubstanz, welche zugleich die Elemente der Knochen und die zur Fleischbildung nothwendige stickstoffhaltige Substanz enthält, die zur Ernährung eines erwachsenen Thieres geeignetste ist. Beide Arten von Bestandtheilen finden sich in den Oelkuchen. Ausserdem findet sich aber darin auch ein anderer Körper von nicht geringerer Wichtigkeit, nämlich die fette Substanz, welche direct zur Bildung des Fettes, indirect zur Erzeugung der thierischen Wärme bei dem Respirationsacte beiträgt. Aus allen diesen Gründen bilden diese Oelkuchen eins der nützlichsten Nahrungsmittel.

Boussingault fand durch die Erfahrung, dass es weit vortheilhafter sei, dem Mastvieh fertig gebildete Fettsubstanzen als solche Nahrungsmittel zu geben, welche erst Fett bilden müssen. So ist der Leinsaamen besser als der Leinölkuchen, letzterer wirkt darum besser als die Futterkräuter, wenn es sich darum handelt, schnell und möglichst wohlfeil zu mästen.

Jeder erfahrne Landwirth weiss, dass Wurzeln, Mohrrüben, Runkelrüben und Kartoffeln erst dann zur Mästung geeignet sind, wenn man sie mit fetthaltigen Substanzen wie mit Stroh, Getreidekörnern, Kleie, Oelkuchen u. s. w. mengt.

Für die Erzeugung der Milch, deren wichtigster und kostbarster Bestandtheil die Butter ist, würde es demnach vortheilhaft sein, die fetten Nahrungssubstanzen bei der Fütterung der Kuh vorwalten zu lassen. Und in der That vermehrt ein Gemenge von Futterkraut oder Rüben mit Oelkuchen die Milchproduction und erzeugt eine an Butter sehr reiche Milch.

Die Benutzung von Oelkuchen hat ausserdem den Vortheil, dass man dadurch weniger gutes Futter, das zu arm an fetten Bestandtheilen, oder zum Mästen oder zum Unterhalte von Milchkühen nicht geeignet ist, verbessern kann. Und in den Missjahren können die Oelkuchen sehr gut die Wurzeln und die Futterkräuter ersetzen.

Die Praxis hat indess nicht diese Theorie abgewartet; denn schon seit langer Zeit hat der Gebrauch, die Oelkuchen zur Ernährung der Milchkühe und des Mastviehes anzuwenden, auf positive Weise die ernährenden Eigenschaften der Oelkuchen gezeigt.

13. Die beste Art und Weise die Oelkuchen zu geben, besteht darin, sie mit warmem Wasser anzuweichen und damit andere Nahrungsmittel, wie Getreidekörner, Repsspreu, Kohl, Kartoffeln, Rüben, Heu, Hecksel, Kleie, Schrot u. s w. zu digeriren. Die Thiere fressen dieses Gemenge begierig.

In Flandern giebt man den Kühen das erwähnte Gemenge in Form eines dicken Breies, der mit Malzwasser zubereitet wird. Da dieses Gemenge sehr schnell sauer wird, so richtet man es nur einige Stunden vor der Fütterung zu.

Im Norden Frankreichs giebt man einem Arbeitsochsen oder einem Zugpferde täglich 500 Gram. Leinölkuchen; einem Hammel 280 Grm. Mohnölkuchen und 95 Grm. Leinölkuchen; einer Mastkuh 500 Grm. Leinölkuchen den ersten, 1000 Grm. den zweiten, 1500 Grm. den dritten Monat, ausserdem Lein - und Bohnenmehl in derselben Menge.

Die Mengung des Futters mit Oelkuchen oder ölhaltigen Saamen hat die Viehmast in England, Belgien und im nördlichen *Frankreich* zu einem Gewerbe gemacht.

14. In der Praxis betrachtet man die Leinölkuchen als die nahrhaftesten. Ihre schleimige Natur, ihre lindernden Eigenschaften und ihr nicht hoher Preis machen sie besonders als Futter für kranke Thiere geeignet. Für Milchkühe werden sie allen andern Oelkuchen vorgezogen.

Die Repsölkuchen nehmen den zweiten Rang ein. Sie werden eben so wie die Rübsenölkuchen zum Futter für brandige Schaafe benutzt.

Die Oelkuchen des Hanfs und der Bucheckern sind weniger gesucht. In grösserer Menge angewendet, hält man sie für schädlich. Sie erzeugen leicht Diarrhöe.

Grognier betrachtet den Wallnussölkuchen als den reichhaltigsten. Die Oelkuchen des Sommerrepses, des Rübsens, des Leindotters und des Senfs enthalten das scharfe Princip dieser Pflanzen, das der Verdauungskraft widersteht und sich in den Excrementen dieser Thiere findet. Es hat den Uebelstand dem Dünger eine Schärfe zu ertheilen, die oft ein kleines Fussleiden der in diesem Dünger stehenden Thiere hervorruft.

Die Lein-, Hanf-, Mohn- und Erdnussölkuchen bringen dieses Uebel niemals hervor.

15. Wenn wir nun, gestützt auf die chemische Zusammensetzung der Oelkuchen, den Werth derselben als Nahrungsmittel ermitteln wollen und von dem Wiesenheu als Vergleichungspunkt ausgehen, so erhalten wir folgende Resultate.

Nach Boussingault beträgt die Ration eines Ochsen 12 Kilograme trocknes Heu täglich; diese Quantität enthält

138 Grm. Stickstoff
84 Grm. phosphorsauren Kalk.

Um dieselben Quantitäten dieser Substanzen in der täglichen Ration Oelkuchen zu haben, müsste man folgende Mengen geben:

	Für d. Stickstoff.	F. d. phosphors. Salze.
Kuchen von Mohn	1,970 Kilogr.	1,330 Kilogr.
„ „ Hanf	2,225 „	1,183 „
„ „ Lein	2,300 „	1,710 „
„ „ Sommerreps	2,486 „	1,300 „
„ „ Sesam	2,477 „	2,625 „
„ „ Leindotter	2,477 „	2,000 „
„ „ Erdnuss	2,273 „	7,000 „
„ „ Bucheckern	3,066 „	4,000 „

Nimmt man die auf die Stickstoffmenge basirten Quantitäten an, so bemerkt man, dass bei Anwendung der Oelkuchen des Mohns, Leins, Hanfs, Sommerrepses und Leindotters die Thiere eine weit grössere Menge phosphorsaure Salze erhalten, als sie brauchen.

Dass die Quantitäten der phosphorsauren Salze in dem Futter zu bedeutend sind, kann von keinem Nachtheil sein, da der Landwirth sie ja immer in dem Dünger wiederfindet; wohl aber müsste es wünschenswerth sein, auf experimentellem Wege den Einfluss einer zu geringen Menge dieser Salze auf die Gesundheit des Thieres, wie es bei den Oelkuchen der Buchceckern und besonders der Erdnüsse der Fall ist, zu constatiren.

Wenn wir nun vom ökonomischen Standpunkte aus den Nutzen der Anwendung der Oelkuchen zu ermitteln suchen, so erhalten wir folgende Resultate:

12 Kilogr. trocknes Heu und Luzerne, à 46 Franken die 1000 Kilogramme kosten $50^7/_{10}$ Centimes.

Die Rationen der Oelkuchen sind alle weit wohlfeiler, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht:

Oelkuchen	von	Lein	$34^6/_{10}$	Centimen
„	„	Leindotter	$32^6/_{10}$	„
„	„	Sommerreps	$31^6/_{10}$	„
„	„	Hanf	27	„
„	„	Mohn	23	„
„	„	Bucheckern	18	„
„	„	Erdnuss	$13^6/_{10}$	„
„	„	Sesam	unbekannter Preis.	

In dieser Tabelle zeichnet sich der Oelkuchen aus Bucheckern durch den billigen Preis aus. Dieser Umstand gäbe den practischen Versuchen ein grosses Interesse, die zur Beantwortung der Frage angestellt würden, ob die geringe Menge von phosphorsauren Erden, welche in diesem Oelkuchen enthalten ist, ohne nachtheiligen Einfluss auf die Ernährung der Thiere bleibt. Wäre dieser Punkt ausser allen Zweifel, so gewönne der Erdnussölkuchen eine Bedeutung, welche ihm bis jetzt verweigert wird.

Es ist noch zu bemerken, dass der Zusatz von Kochsalz zu dem Oelkuchen immer vortheilhaft sein wird; er ist bei der Anwendung der Erdnussölkuchen selbst unerlässlich, da die *Thiere dieselben* wegen des faden Geschmackes zu fressen ver-

weigern, während sie ihn nachdem er gesalzen worden ist, eben so gern, wie jeden anderen Oelkuchen verzehren.

16. Die Quantitäten Oelkuchen, die einem Thier gegeben werden müssen, sind nach einigen Oekonomen weit grösser als die von uns angegebenen. So giebt Mathieu de Dombasle die tägliche Ration von Leinölkuchen zu 6 Kilogr. 840 Grm., Block zu 5 Kilogr., Bouscaren zu 6 Kilogr. an; Perrault benutzt 5 Kilogr. 320 Grm. Sommerrepsölkuchen.

Bouscaren ist der einzige, der speciell angiebt, dass er die Thiere nur mit Oelkuchen ernährt habe. Es ist sehr wahrscheinlich, dass die anderen unter denselben Bedingungen experimentirten; dadurch wurden sie ohne Zweifel veranlasst, die Mengen der Oelkuchen so zu steigern. Denn ein Herbivore, dessen Magen eine so grosse Capacität hat, kann nicht ohne Beschwerde mit einer Substanz genährt werden, welche die nährenden Bestandtheile in einem so kleinen Volumen enthält; daraus folgt die Nothwendigkeit, die Masse der Nahrungsmittel zu vermehren, daraus resultirt ohne Zweifel auch, dass ein Theil der Nahrungssubstanz unverändert fortgeht.

In den südlichen Ländern, in welchen Futter, Milch und Fleisch gleich theuer und selten sind, wo man nicht selten die grösste Mühe hat, die Wolle tragenden Thiere vom Hungertode zu retten, hat der ausschliessliche Gebrauch von Oelkuchen wesentliche Dienste geleistet. In den nördlichen Ländern dagegen, wo es an Weiden nicht fehlt, würden die ausschliesslich mit Oelkuchen gefütterten Thiere ohne Käufer bleiben. Denn diese Fütterung giebt schlechtes Fleisch, ölartiges Fett, unangenehme Milch und eine sehr dünnflüssige Butter.

Man muss deshalb die Oelkuchen nur in begrenzten Verhältnissen mit anderem trocknen oder frischen Futter gemischt anwenden und die Benutzung in den letzten Perioden des Mästens einstellen, damit das Fleisch der Thiere keinen fremden Geschmack beibehalte.

Mit Vorsicht gebraucht, können daher die Oelkuchen beitragen zur Ernährung des Zugviehes, zur Unterhaltung der Milchsecretion und zur Mästung.

Abgesehen von der Wichtigkeit der Oelkuchen als Nahrungssubstanz kann man dieselben unter gewissen Umständen als Dünger benutzen, und es ist zu wünschen, dass ihr Verbrauch

immer allgemeiner würde und dass unsere Landwirthe das Beispiel der Engländer und Belgier befolgten, welche dem Boden Frankreichs jährlich eine ungeheure Quantität dieser Substanzen entziehen.

XXXVIII.

Ueber die Aetherbildung.

Von

Alexander Williamson.

(*Phil. Magaz. XXXVII. p. 350.*)

Wenn Schwefelsäure unter gewissen Umständen mit Alkohol zusammengebracht wird, so erleidet der letztere eine Veränderung in der Gruppirung seiner Atome und es bilden sich Aether und Wasser. Der Process, durch welchen diese Spaltung des Alkohols bewirkt wird, lässt sich bekanntlich auf zweierlei Weise erklären; der Unterschied der beiden Erklärungen ist von der Ansicht über die Constitution des Alkohols abhängig. Nach der einen Ansicht ist die Formel des Alkohols C_2H_6O, so dass zur Aetherbildung zwei Atome nothwendig sind, das eine verbindet sich mit C_2H_4 des andern Atomes, während ein Atom Wasser H_2O frei wird. Der anderen Ansicht zufolge ist die Formel des Alkohols $C_4H_{12}O_2$; nach dieser Ansicht enthält der Alkohol Aether und Wasser. Es giebt allerdings noch mehrere Ansichten über die Constitution des Aethers, die beiden angeführten sind aber die gebräuchlichsten und für unsern Zweck vollkommen ausreichend. Wenn durch irgend eine positive Thatsache über die Richtigkeit der einen oder der andern dieser Ansichten ein Urtheil abgegeben werden soll, so ist diess nur durch genaues Studium des Processes der Aetherbildung möglich.

Die ursprüngliche Absicht meiner Arbeit war, neue Alkohole durch Substitution des Wasserstoffs in einem bekannten Alkohol durch Kohlenwasserstoff darzustellen. Zu diesem Zwecke bediente ich mich einer Methode, die bei ähnlichen Gelegenheiten mit Vortheil angewendet werden kann. Sie besteht darin, den Wasserstoff zuerst durch Kalium zu ersetzen und auf die so erhaltene Verbindung das Chlorid oder Jodid desjenigen Kohlen-

wasserstoffes einwirken zu lassen, der den Wasserstoff ersetzen soll. Ich nahm zuerst gewöhnlichen Alkohol, der nach sorgfältiger Reinigung mit Kalium gesättigt wurde, bis alle Reaction aufhörte, und brachte darauf die Verbindung mit einer dem angewendeten Kalium aequivalenten Menge von Jodäthyl zusammen. Durch Anwendung gelinder Hitze bildete sich sogleich Jodkalium, und die verlangte Substitution war vor sich gegangen; zu meinem Erstaunen hatte aber die nun entstandene Verbindung keine Eigenschaften eines Alkohols, und war nichts als gewöhnlicher Aether: $C_4H_{10}O$.

Dieses Resultat stimmte aber keineswegs mit den gewöhnlichen Ansichten über die Formel des Alkohols überein; da meine angewandte Substanz doppelt so viel Sauerstoff enthielt, als der Aether, so musste auch das erhaltene Product zweimal so viel Sauerstoff als der Aether enthalten. Da ich nun Aether durch Substitution von C_2H_5 für H im Alkohol erhalten hatte, so muss die relative Zusammensetzung beider Substanzen durch eine Gleichung ausgedrückt werden, welche diese Reaction erklärt. Da die Formel des Alkohols $C_2{}^{H_5}_{H}\Big\}O$ und die der Kaliumverbindung $C_2{}^{H_5}_{K}\Big\}O$ ist, so erklärt sich die Einwirkung des Jodäthyls auf folgende Weise:

$$C_2{}^{H_5}_{K}\Big\}O + C_2H_5J = JK + \begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\Big\}O$$

Das Verhältniss zwischen beiden Substanzen ist der einzige Punkt, auf welchen ich hier eingehen will, und was ich hierüber sage, gilt auch bei allen multiplen Verbindungen dieser Substanzen. Einige Chemiker würden vielleicht vorziehen, die Formeln zu verdoppeln, um die gebräuchliche Anzahl der Wasserstoff-, Kaliumatome u. s. w. zu erhalten, ich habe mich dazu aber nicht entschliessen können, da dann auch die gebräuchliche Formel für das Wasser verdoppelt werden müsste und ich ferner zeigen will, dass das Wasser bei der Aetherbildung durch Ersetzung des Kohlenwasserstoffs des Alkohols durch Wasserstoff gebildet wird, was uns zwingt, dieselbe Menge Sauerstoff in beiden Körpern anzunehmen. Alkohol lässt sich demnach betrachten als Wasser, in welchem die Hälfte des Wasserstoffs durch Kohlenwasserstoff ersetzt worden ist, Aether aber als Wasser, in

welchem beide Wasserstoffatome durch Kohlenwasserstoff ersetzt worden sind, denn:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O;\ C_2\left.\begin{matrix}H_5\\H\end{matrix}\right\}O;\ \left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O.$$

Diese Aetherbildung lässt sich übrigens noch nach einer andern Theorie erklären, wenn man nämlich annimmt, dass die Kaliumverbindung Aether und Kali enthält, welche durch die Einwirkung des Jodäthyls getrennt werden. Die Hälfte des gewonnenen Aethers war in der Verbindung enthalten, während die andere Hälfte durch doppelte Zersetzung zwischen Kali und Jodäthyl entstanden ist, denn:

$$C_4\left.\begin{matrix}H_{10}O\\K_2\ O\end{matrix}\right\} + C_4H_{10}J_2 = 2KJ + 2\,(C_4H_{10}O).$$

Da diese Erklärung jedoch unzulässig war, so suchte ich durch eine andere Methode zu einem sichern Schlusse zu gelangen. Sie bestand darin, Kalium auf Jodmethyl einwirken zu lassen; waren in der Verbindung Aether und Kali enthalten, so musste ich ein Gemenge von Aether und Methyloxyd enthalten, während im entgegengesetzten Falle ein Körper von der Zusammensetzung C_3H_8O entstehen musste. Ich erhielt letztere Substanz und weder Aether noch Methyloxyd.

Bei diesem Versuch widersprechen sich beide Theorien, und müssen nothwendigerweise zu verschiedenen Resultaten führen. Bei der zuerst erwähnten Zersetzung, bei welcher Aether gebildet wurde, lag die einzige Schwierigkeit bei der Erklärung des Processes in der Unmöglichkeit des Beweises, dass der an die Stelle des Wasserstoffs getretene Kohlenwasserstoff selbst ein Atom Sauerstoff enthielt, oder dass im Gegentheil derselbe mit dem im Alkohol fertig gebildeten Kohlenwasserstoff sich verband und daraus eine Verbindung von zwei Atomen Kohlenwasserstoff mit einem Atom Sauerstoff entstehen musste. Es ist klar, dass wenn der Alkohol Aether und Wasser enthält und der Kohlenwasserstoff bei meinem ersten Versuch ein zweites Atom Aether dadurch bildet, dass er die Stelle des Wasserstoffs in diesem Wasser vertritt, der Process bei dem zweiten Versuch ganz derselbe ist, und wir dann zwei Aether erhalten müssen. Wenn die Bildung des Aethers aus Alkohol durch Synthese ausgeführt *werden kann,* so muss man, indem man zu dem bereits im Aether

enthaltenen einen neuen Kohlenwasserstoff bringt, den von mir dargestellten intermediären Aether erhalten.

Eine vollständige Untersuchung dieser merkwürdigen Substanz und seiner Zersetzungsproducte wird den Gegenstand einer zukünftigen Abhandlung ausmachen. Ich will nur bemerken, dass sein Siedepunkt etwas über 10° liegt, dass er einen eigenthümlichen, von dem des gewöhnlichen Aethers vollkommen verschiedenen Geruch besitzt und eben so wie der Aether nur wenig im Wasser löslich ist. Durch die Alkalimetalle wird er bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert.

Lässt man den Kaliumalkohol auf gleiche Weise auf das Jodamyl einwirken, so erhält man eine ähnliche Substitution der Elemente des Kohlenwasserstoffs an die Stelle der Wasserstoffatome des Alkohols, und es bildet sich ein Aether, der bei 111° C. siedet und die Zusammensetzung $C_7H_{16}O$ hat. Ich habe einigen Grund anzunehmen, dass diese Substanz dieselbe ist, welche Balard bei der Zersetzung des Amylchlorids durch eine alkoholische Lösung von Kalihydrat erhielt und welche dieser Chemiker für Amyloxyd hielt.

Wegen der vollkommenen Analogie der Eigenschaften der bekannten Glieder der Alkoholreihe lässt sich schliessen, dass ähnliche Substitutionen auch bei anderen Alkoholen ausgeführt werden könnten, und ich habe durch das Experiment bewiesen, dass diess in der That der Fall ist. Die Formeln der anderen Alkohole müssen aus demselben Grunde wie die des gewöhnlichen Alkohols auf die Hälfte reducirt werden. Methylalkohol wird demnach in der Folge durch $C\left.\begin{matrix}H_3\\H\end{matrix}\right\}O$, gewöhnlicher Alkohol durch $C_2\left.\begin{matrix}H_5\\H\end{matrix}\right\}O$ und Amylalkohol durch $C_5\left.\begin{matrix}H_{11}\\H\end{matrix}\right\}O$ ausgedrückt werden. In Uebereinstimmung mit diesen Thatsachen musste derselbe intermediäre Aether durch Ersetzen des Wasserstoffs in diesen (Amyl- und Methyl-) Alkoholen durch den Kohlenwasserstoff vermittelst des Jodäthyls nach dem oben beschriebenen Verfahren dargestellt werden können. Ich habe dies bei dem Aether mit drei Atomen Kohlenstoff (three carbon äther) nachgewiesen, welcher durch Ersetzung eines Viertels des Wasserstoffs des Methylalkohols durch C_2H_5 oder durch Ersetzung eines Sechstels des Wasserstoffs des gewöhnlichen Alkohol durch

CH_2 erhalten werden kann. Seine rationelle Formel ist daher

$$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\,H_3\end{matrix}\right\}O.$$

Durch die Einwirkung von Jodamyl auf die Verbindung $C\left.\begin{matrix}H_3\\K\end{matrix}\right\}O$ erhielt ich eine dritte ätherartige Verbindung von der Formel $\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$. Es ist diess augenscheinlich einer von den drei neuen Aethern, welche eine grade Zahl von Kohlenstoffatomen enthalten und als aus demselben Alkohol entstanden betrachtet werden können; beim Behandeln mit einbasischen Säuren wie mit Chlorwasserstoffsäure verhält er sich aber anders als die mit demselben metamere Verbindung $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$, welche aus dem Aether des drei Atome Kohlenstoff haltenden Alkohols $C_3\left.\begin{matrix}H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ entstanden ist.

Es ist nun meine Absicht, den Process der Aetherbildung durch die Einwirkung der Schwefelsäure (SO_4H_2) auf Alkohol zu erklären; dazu ist es erforderlich, dass ich die Beziehung zwischen diesen Substanzen und den bei den andern beschriebenen Versuchen angewendeten Reagentien zeige. Ich will zeigen, dass sich zuerst eine Substanz bildet, welche der aus dem Jodäthyl entstandenen analog ist und dass darauf durch doppelte Zersetzung mit Alkohol Aether erzeugt wird. Es ist diess in der That leicht, denn Aetherschwefelsäure ist analog dem Jodäthyl plus Jodwasserstoff, welche Verbindung wir erhalten, wenn wir SO_4 in der Formel der Aetherschwefelsäure durch ein Aequivalent Jod ersetzen. Um die Bildung der Aetherschwefelsäure zu zeigen, welche bekanntlich der eigentlichen Aetherbildung vorangeht, wendet man die einfachste Methode an, welche auch zu gleicher Zeit die einzige, von aller Hypothese freie ist; dieselbe besteht in der Feststellung des Factum, dass Schwefelsäure und Alkohol in Aetherschwefelsäure und Wasser auf die Weise umgewandelt werden, dass die Hälfte des Wasserstoffs des ersteren mit dem Kohlenwasserstoff des letzteren ihren Platz vertauscht, denn:

$$\frac{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O} = \frac{\left.\begin{matrix}C_2H\\H_5\end{matrix}\right\}SO_4}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O}$$

Bis hieher ist der Process also derselbe wie bei der oben beschriebenen Zersetzung. Kommt diese Aetherschwefelsäure mit einem Atom Alkohol zusammen, so wirkt dieselbe auf gleiche Weise wie das oben genannte Jodid ein und bildet Schwefelsäure und Aether

$$\frac{\left.\begin{matrix}C_2H\\H_5\end{matrix}\right\}SO_4}{\left.\begin{matrix}C_2H\\H_5\end{matrix}\right\}O} = \frac{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}SO_4}{\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O}$$

Die regenerirte Schwefelsäure kommt abermals mit Alkohol zusammen und bildet Aetherschwefelsäure, welche auf dieselbe Weise auf den Alkohol einwirkt. So geht der Process der Aetherbildung ununterbrochen fort, wie uns die Praxis lehrt.

Wir sehen also, dass der Process der Aetherbildung aus dem Alkohol weder ein gewöhnlicher Trennungs-Process, noch ein bloser synthetischer ist, sondern dass derselbe viel mehr in einer Substitution eines Moleküls durch ein anderes besteht und durch doppelte Umsetzung zwischen zwei Verbindungen bewirkt wird. Ich nehme daher die Contacttheorie an, da ich glaube, dass der Contact eine nothwendige Bedingung der Reaction der Moleküle auf einander ist. Reducirt man die Formel der Alkohole auf ein Atom Sauerstoff, so erhält man nach der Contacttheorie für die Dämpfe dieser Substanzen und ihrer Aether gleiche Volumen; wir müssen deshalb annehmen, dass in der That der Aether die Elemente des ölbildenden Gases in Verbindung mit denen eines Atoms Alkohol enthält. Andererseits lege ich allen wesentlichen Thatsachen der chemischen Theorie eine gleiche Wichtigkeit bei und der Process lässt sich eben so einfach nach dieser Theorie als nach der Contacttheorie erklären, denn ein Sechstel des in dem Alkohol enthaltenen Wasserstoffs verhält sich hinsichtlich der Reaction völlig verschieden von den übrigen fünf Sechsteln; es muss daher dieses eine Sechstel in einer Verbindung enthalten sein, welche von der der übrigen fünf Sechstel verschieden ist; die wechselnde Bildung und Zer-

setzung der Aetherschwefelsäure ist daher für mich, sowie für die Anhänger der chemischen Theorie der Schlüssel zur Erklärung des Aetherbildungsprocesses.

XXXIX.
Ueber den Einfluss des Druckes auf die chemische Natur der plutonischen Gesteine.

Von

Bunsen.

(Berichte der Berl. Akademie.)

Eine Arbeit über den innern Zusammenhang der vulkanischen Erscheinungen Islands hat mir zur Erörterung der Frage Veranlassung gegeben, ob und in wie weit dem Drucke ein Einfluss auf die Bildung und Natur der plutonischen Gesteine beizumessen ist.

Eine grössere Zahl sorgfältig ausgeführter Analysen der characteristischen nicht metamorphischen Gebirgsarten Islands hat zu dem unerwarteten Resultate geführt, dass die ursprünglichen Gesteine dieses und wahrscheinlich auch des armenischen Vulkanensystems aus gesonderten oder combinirten Ergüssen nur zweier, von der speciellen Situation der jetzigen Vulkane unabhängiger Heerde abgeleitet werden können. Der eine dieser Heerde hat die trachytischen, der andere die pyroxenischen Gesteine geliefert, während aus beiden in Gemeinschaft eine Reihe von Mittelgliedern hervorgegangen ist, die man nicht unpassend unter dem Namen der tracheopyroxenischen zusammenfassen könnte. Diess Ergebniss findet in der chemischen Constitution der Gesteine eine directe Begründung, denn die rein trachytischen einerseits und die rein pyroxenischen andererseits zeigen, so weit sie als Repräsentanten allgemein verbreiteter Gebirgsbildungen gelten können, eine gleichbleibende nur hier und da durch leicht nachweisbare locale Ursachen gestörte *Durchschnittszusammensetzung*, wie verschieden auch immer ihre Lagerung, ihr Alter und ihre petrographische oder mineralogi-

sche Natur sein mag. Man findet darunter oft, nicht die entfernteste Aehnlichkeit darbietende Gebilde, die demungeachtet, wenn man sie im Ganzen ohne Rücksicht auf die darin vorkommenden Gemengtheile analysirt, eine gleichzusammengesetzte Silicatmasse darstellen, welche sich in der Natur bald zu glasigen Flüssen, bald zu steinartigen Bildungen, bald zu Aggregaten verschiedener bestimmt gesonderter Fossilien gestaltet hat. Das constante Sauerstoffverhältniss der Kieselerde und der Basen verhält sich in diesen rein trachytischen Gesteinen wie 3 : 0,58 und in den rein pyroxenischen nahe wie 3 : 2. Zwischen diesem sauern und basischen Extreme liegen die tracheopyroxenischen Gebirgsarten in der Mitte. Sie sind ihrer Zusammensetzung nach durch das Mischungsverhältniss jener extremen Glieder bestimmt, und diese Zusammensetzung lässt sich durch Rechnung annähernd vorausbestimmen, wenn nur einer der Gesteinsbestandtheile, am besten die Kieselerde, in Procenten gegeben ist. Es lässt sich aus diesem Ergebniss, dessen speciellere Begründung hier zu weit führen würde, der Schluss ziehen, dass sich ein und dasselbe Silicatgemenge qualitativ und quantitativ gleicher Zusammensetzung zu Gebirgsarten von ganz verschiedener mineralogischer Beschaffenheit bei dem Erstarren gruppiren kann. Die petrographische Verschiedenheit in den Gebirgsbildungen setzt daher nicht immer eine entsprechende Verschiedenheit in der chemischen Constitution der feuerflüssigen Silicatlösung voraus, welche diese Bildungen veranlasste, vielmehr müssen dabei noch andere Einflüsse mitgewirkt haben. Es bietet sich daher sehr natürlich die Frage dar, ob die ungeheuern Druckkräfte, welche die feuerflüssigen Gesteine in Bewegung setzen und ihrer ganzen Masse nach zusammenpressen, unter diese Einflüsse zu zählen sind. Diese Frage wird unbedingt bejaht werden müssen, wenn sich der Beweis führen lässt, dass die Erstarrungstemperatur der Körper, gleich wie deren Kochpunkt, als eine Function des auf ihnen lastenden Druckes betrachtet werden muss.

Ich habe es versucht, die Frage auf dem Wege des Versuches zu entscheiden.

Es wurde zu diesem Zweck ein sehr dickwandiges ungefähr fusslanges Glasrohr von strohhalmsdickem Lumen an dem dicken Ende zu einer feinen 15 bis 20 Zoll langen, am andern

zu einer 1¼ Zoll langen etwas weiteren Haarröhre ausgezogen, das längere Haarrohr darauf mit Hülfe eines daran gelegten Spiegelmaasstabes calibrirt, und das kürzere so umgebogen, dass es, dem untern Theile der Glasröhre parallel, aufwärts stand. Der getrocknete zuvor erhitzte Apparat wurde nun durch Aufsaugen mit ausgekochtem Quecksilber völlig gefüllt, und das lange Capillarrohr oben zugeschmolzen. Nach dem Erkalten ist es leicht durch gelindes Erwärmen eine kleine Menge Quecksilber aus dem untern aufwärtsgebogenen Röhrchen auszutreiben und dafür, indem man wieder abkühlt, eine kleine Menge der zu prüfenden geschmolzenen Substanz eintreten zu lassen. Hat man darauf auch diess untere Haarröhrchen mit dem Löthrohr verschlossen, so öffnet man das obere wieder, und erwärmt den Apparat ungefähr 1° bis 2° über den Schmelzpunkt der darin befindlichen Substanz, wobei ein Theil des Quecksilbers aus der offnen Spitze ausfliesst. Ist endlich nach dem abermaligen Abkühlen der Stand des Quecksilbers in der Capillarröhre nebst Thermometer- und Barometerstand notirt, und darauf die Spitze durch eine feine Löthrohrflamme abermals geschlossen, so kann man zu dem Versuche selbst schreiten. Man befestigt zu diesem Zweck zwei solcher Apparate von ganz gleicher Form und Füllung, den einen mit offener, den andern mit geschlossener oberer Capillarröhre, sammt einem empfindlichen Thermometer dergestalt auf ein kleines Bret, dass die beiden mit der zu prüfenden Substanz gefüllten Röhrchen dicht neben der Thermometerkugel stehen, und senkt den Apparat zunächst nur so weit, als diese Röhrchen reichen in Wasser, dessen Temperatur einige Grade über dem Schmelzpunkt der Substanz liegt. Sieht man, dass die Erstarrung gleichzeitig in beiden Röhrchen genau bei derselben Temperatur erfolgt, so wiederholt man den Versuch nur mit dem Unterschiede, dass der Apparat tiefer in das durch Umrühren stets gleichmässig warm erhaltene Medium eingesenkt wird. Es erzeugt sich dadurch in Folge der Ausdehnung des Quecksilbers im verschlossenen Instrument ein Druck, welcher an der Zusammenpressung der Luft im Capillarrohr leicht gemessen, und durch Einsenken oder Emporziehen des Instruments aus der Erwärmungsflüssigkeit beliebig gesteigert oder vermindert werden kann. Der Druck in dem offenen Instrumente bleibt *dagegen* während der ganzen Dauer der Erwärmung unverän-

dert derselbe. Die Temperaturdifferenz, um welche die Substanz im verschlossenen Instrumente eher erstarrt, als im offenen, giebt die Schmelzpunktserhöhung für den beobachteten Druck.

Ein mit Wallrath angestellter Versuch gab folgendes Resultat:

Druck in Atmosphären.	Erstarrungspunkt in Centesimalgraden.
1	47° 7c
29	48 3
96	49 7
141	50 5
156	50 9

Derselbe Versuch mit Parafin wiederholt gab:

Druck.	Erstarrungspunkt.
1	46° 3c
85	48 9
100	49 9

Das Verhältniss der beobachteten Temperatur lässt sich bis auf 0°, 1 verbürgen, die beobachteten Druckkräfte dagegen können um einige Atmosphären ungenau sein, da das Capillarmanometer bei diesen Messungen sehr kurz, und auf die kleine im Hohlraum desselben durch den vermehrten Druck bewirkte Volumenvergrösserung noch keine Rücksicht genommen war.

Man kann die Verrückung des Schmelzpunktes mit diesem kleinen Instrumente auf eine noch anschaulichere Weise sichtbar machen. Taucht man dasselbe nämlich nur mit der unteren Spitze in Wasser von einer Temperatur, die 1° bis 3° über dem Schmelzpunkt der zu prüfenden Substanz liegt, so schmilzt dieselbe im offenen wie im geschlossenen Instrumente, weil in beiden der Druck gleich ist, senkt man darauf den Apparat ganz in das erwärmende Medium ein, so erstarrt die Substanz durch den nun eintretenden Druck im geschlossenen Instrumente wieder, während es im offenen unverändert flüssig bleibt.

Obgleich das physikalische Gesetz der Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck aus diesen wenigen *vorläufigen* Versuchen nicht einmal annähernd ersichtlich ist, so lässt sich doch daraus so viel mit Bestimmtheit abnehmen, dass ein Körper bei Druckdifferenzen von kaum 100 Atmosphären seinen Schmelzpunkt um mehrere Centesimalgrade ändern kann. Hält man nun die schon nicht weniger als 400 bis 500 Atmosphären betragende Pressung, welche ungefähr zur Sprengung der 3 Millimeter dicken Wandung einer 2 Millimeter weiten Glasröhre erfordert wird, mit jener gewaltigen Druckkraft zusammen, wel-

che die Feste ganzer Continente erschüttert oder emporhebt, und sich in meilenlangen Lavaströmen und Aschenstrahlen an den Vulkanen Bahn bricht, so wird man die Ueberzeugung nicht abweisen können, dass *solche* Kräfte sich nur nach Tausenden von Atmosphären schätzen lassen. Dann aber müssen auch nothwendig die solchen Druckeinwirkungen ausgesetzten feuerflüssigen Gesteine je nach dem Wechsel des Drucks ihre Erstarrungstemperatur um Hunderte von Graden ändern können. Man begreift daher leicht, dass Feldspath, Glimmer, Hornblende, Augit, Olivin etc., welche unter einem bestimmten Druck bei einer gewissen Temperatur aus dem silicatischen Lösungsmittel erstarren, unter verändertem Druck bei ganz andern Temperaturen auskrystallisiren werden. Und wenn die Verrückung des Schmelzpunktes, wie es obige Versuche bereits andeuten, bei verschiedenen Körpern für gleiche Differenzen eine verschiedene ist, so wird sich unter Umständen selbst die Reihefolge der Ausscheidungen, ja es werden sich diese Ausscheidungen selbst ihrer chemischen Constitution nach durch den blossen Druck ändern können.

Man wird es daher als ausgemacht betrachten dürfen, dass der Druck auf das Festwerden der plutonischen Gebirge und auf die chemische Constitution der darin auftretenden Gemengtheile einen grossen vielleicht noch grösseren Einfluss ausgeübt hat, als selbst die Verhältnisse der Abkühlung.

Marbung, den 2. Nov. 1850.

XL.

Ueber den Kalk von Predazzo im Fleimser Thale, in Tyrol.

Von

J. Roth.

Unmittelbar bei Predazzo durchbricht Syenit (und Dolerit) den Muschelkalk. Zuerst lenkte Graf Marzari-Peucati die Aufmerksamkeit auf diese Stelle, die durch die Mittheilungen der Herren von Humboldt und von Buch zu einer klassischen geworden ist. An ihre Arbeiten reihen sich später an Studer,

Maraschini, Reuss, Petzholdt, Damour u. s. w. Hier sollen zunächst nur die chemischen Verhältnisse ins Auge gefasst werden, die zoologischen Verhältnisse an einem andern Orte.

Die Grenze der durchbrechenden und durchbrochenen Gesteine lässt sich mit dem Auge an der ganzen Thalwand herab verfolgen. Die obere Partie des Muschelkalks erscheint weiss, körnig, krystallinisch; die untere grau, durch schwarze Streifen gebändert, bisweilen sogar ganz schwarz, viel weniger krystallinisch. So weit sie weiss ist, gleicht sie zum Verwechseln einem Marmor, dessen Härte = 3 sie theilt, von dem sie sich durch ein geringeres spec. Gew. von 2,634 (bei $14\frac{1}{2}^0$ R. in Stücken) unterscheidet. Aber selbst hier sind noch zwei Varietäten vorhanden. Die obere Partie entspricht dem angegebenen Kennzeichen; in ihrem unteren Theile ist das spc. Gew. = 2,57 (nach Damour) und ihre chemische Zusammensetzung ist eine andere. Ausserdem wird der sog. Marmor in der Nähe der durchbrechenden Gesteine kieselig, enthält dann oft Glimmer beigemengt; zwischen dem Dolerit und dem kieseligen Kalke findet sich ein grünes, serpentinähnliches Gestein.

Petzholdt *) hat den Marmor Predazzit genannt und unter Aufführung einer ältern Analyse von Leonardi, die mit der seinigen stimmt, eine Reihe von Analysen gegeben. Die von ihm entwickelte Formel $2\dot{C}a\ddot{C} + (\dot{M}g\ddot{C}\dot{H})$ stimmt mit seinen Zahlen hinreichend überein; nur hat er, wie schon Damour **) nachgewiesen, wie Atom $\ddot{C}$ zu viel in die Formel aufgenommen.

An Ort und Stelle aufgenommene Stücke habe ich der Analyse in folgender Weise unterworfen. Zur Bestimmung des Wassergehaltes brachte ich die über Schwefelsäure und im Wasserbade vollständig getrocknete, fein gepulverte Substanz in eine Retorte, an deren Tubulus ein Aetzkali und Chlorcalcium enthaltendes Rohr befestigt wurde. In den Hals der Retorte war ein zweites gewogenes Chlorcalciumrohr eingepasst, mit dem ein Kaliapparat und eine Handluftpumpe in Verbindung stand. Das Pulver wurde zum schwachen Glühen erhitzt und fortwährend

---

*) Beiträge zur Geographie von Tyrol. Leipzig, 1843. S. 194 u. ff.

**) *Bullet. de la Soc. géolog. de france. Deux. Serie. Tom. 4. 1847. P. 1052.*

ein Luftstrom langsam durch den Apparat gezogen. Die Gewichtszunahme des zweiten Chlorcalciumrohrs gab unmittelbar die Menge des Wassers und die des Kaliapparates die geringe Menge der entwichenen $\ddot{C}$ an.

Die übrige Kohlensäure wurde durch Zersetzung der Substanz mittelst Salzsäure durch den Gewichtsverlust in dem von Mitscherlich *) beschiebenen Apparate ermittelt.

Nach der Fällung von Thonerde und Eisen durch Ammoniak ward der Kalk durch Oxalsäure gefällt; der geglühte und in Salzsäure gelöste Niederschlag mit Oxalsäure gefällt, wobei stets eine kleine Menge Magnesia in Lösung blieb.

Der so erhaltene oxalsaure Kalk ward geglüht, mit $\ddot{C}\,\dot{A}m$ befeuchtet und als $\ddot{C}\,\dot{C}a$ gewogen. Die Magnesia wurde als phosphorsaure Ammoniakmagnesia gefällt, nach dem Auswaschen mit Ammoniak geglüht und der Rückstand zu 36 p. C. $\dot{M}g$ berechnet.

Die beim Auflösen des Predazzites zurückbleibende Kieselsäure erwies sich vor dem Löthrohr als rein. Unter dem Mikroskop erschien sie als durchsichtige, eckige Blättchen von Quarz, ohne alle Spur von Krystallflächen. Aus der salzsauren Lösung des Predazzites liess sich nach dem Abdampfen und Glühen noch eine sehr geringe Menge Kieselsäure abscheiden. Da das Eisen als Oxydul vorhanden ist, wurde es vor dem Fällen mit Ammoniak mit Salpetersäure oxydirt.

Marmor aus der oberen Partie des Hauptbruches:

	I. 1,868 Gr.			II. 1,018 Gr.	
$\dot{H}$	= 0,130 =	6,96 %	$\dot{H}$	0,072 =	7 %
$\ddot{C}$	= 0,623 =	33,35 —	$\ddot{C}$	03,46 =	33,98 —
$\dot{C}a$	= 0,8344 =	44,67 —	$\dot{C}a$	0,434 =	42,63 —
$\dot{M}g$	= — =	14,54 — **)	$\dot{M}g$	0,143 =	14,05 —
$\ddot{S}i$, $\dddot{Al}$, $\ddot{F}e$	= 20,09 =	0,48 —	$\ddot{S}i$	0,003 =	0,29 —
			$\dddot{Al}$, $\ddot{F}e$	0,005 =	0,49 —
		100,00 %.		1,003 =	98,44 %.

*) Lehrbuch der Chemie. 4. Aufl. Bd. 2. p. 257.

**) *Aus dem* Verluste bestimmt.

Eine Spur Schwefelsäure und Salzsäure liessen sich nach-
eisen. Die Prüfung durch molybdänsaures Ammoniak ergab
e Abwesenheit der Phosphorsäure. Kali ist nicht vorhanden.

Verwitterter Marmor ebendaher:

	I. 1,745 Gr.			II. 0,523.	
$\dot{H}$		—	$\dot{H}$		—
$\ddot{C}$	0,783	= 44,87 %	$\ddot{C}$	= 0,230	= 43,98
$\dot{Ca}$	0,926	= 53,07 —	$\dot{Ca}$	= 0,280	= 53,54
$\dot{Mg}$	0,0324	= 1,86 —	$\dot{Mg}$	= 0,00932	= 1,86
$\ddot{Si}$	0,010	= 0,57 —	$\ddot{Si}$	= 0,002	= 0,38
	1,7514	100,37 %		0,521,72	99,76

Die Temperatur bei der das Wasser aus dem nicht verwit-
rten Gestein entweicht, liegt zwischen 360° und dem Schmelz-
unkte des Zinks, also etwa bei 400°, ein Beweis, dass es
hemisch gebunden ist. Mit ihm entweicht ein wenig $\ddot{C}$, deren
enge zwischen 2—3 % schwankte. Erhitzt man ganze Stücke
s zu dieser Temperatur, so nehmen sie ein mattes, porzellan-
tiges Ansehen an und erhalten selbst bei langer Berührung
it Wasser ihr früheres Ansehen nicht wieder.

Ein Versuch durch Glühen und nachheriges Austreiben
er $\ddot{C}$ durch ClH ergab einen Verlust von 40,88 p. C., mit den
bigen Zahlen übereinstimmend.

Für diese Varietät des weissen Predazzites ergiebt sich die
ormel:

$$2\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Mg}\dot{H} =$$

$2\ddot{C}$	= 44	= 34,11 %	
$2\dot{Ca}$	= 56	= 43,41 —	
$1\dot{Mg}$	= 20	= 15,50 —	
$1\dot{H}$	= 9	= 6,98 —	
	129	= 100,00 %	

Aus der Analyse des verwitterten Predazzites ergiebt sich,
ass bei Einwirkung der Tagewasser der grösste Theil der $\dot{Mg}$
ortgeführt wird. Der Rest der $\dot{Mg}$ als ist Carbonat vorhanden
53,54 p. C. $\dot{Ca}$ und 1,86 p. C. $\dot{Mg}$ entsprechen 42,01 p. C. und
,05 p. C. $\ddot{C}$ = 44,12 statt 43,98 p. C.); die Magnesia ist also
s Bicarbonat fortgeführt worden. Die verwitterte Substanz hat

ein galliges, poröses Ansehen angenommen, das spec. Gew. ist auf 2,730 (bei $15^1/_2$ R. als Pulver) erhöht. Berechnet man nach der von G. Bischof*) angegebenen Methode aus der Differenz des spec. Gew. den Verlust und die Zunahme, so erhält man auf 100 Theile der ursprünglichen Substanz:

Verlust.		Zunahme.	
$\dot{H}$	6,98	$\ddot{C}$	11,47
$\dot{Mg}$	13,57	$\dot{Ca}$	12,08

42,08 $\dot{Ca}$ erfordern 9,49 $\ddot{C}$; 1,86 $\dot{Mg}$ = 2,05 $\ddot{C}$, im Ganzen also 11,54, nahe genug mit der Berechung übereinstimmend. Es sind also 21,57 % $\ddot{C}\dot{Ca}$ zugeführt worden; wahrscheinlich so, dass gelöstes Kalkbicarbonat auf die $\dot{Mg}$ einwirkte, $\ddot{C}\dot{Ca}$ gefällt und $\ddot{C}_2\dot{Mg}$ fortgeführt wurde.

In ähnlicher Weise wie oben angegeben wurde der graue, bandstreifige Kalk untersucht. Die Bänderung rührt von Eisenoxyd-Oxydulhydrat her, dessen geringe Menge keine genauere Analyse erlaubte. Es ist also aus einem Atom Oxyd und einem Atom Oxydul bestehend bei der Berechnung betrachtet worden. Kohle konnte nicht entdeckt werden; das durch Erhitzen ausgetriebene Wasser reagirte alkalisch und enthielt Ammoniak

I. 1,005 Gr.			II. 0,621 Gr.		
$\dot{H}$	= 0,103	= 10,26%	$\dot{H}$ } $\ddot{C}$ }	0,227	= 36,55%
$\ddot{C}$	= 0,276	= 27,45%			
$\dot{Ca}$	= 0,337	= 33,53%	$\dot{Ca}$	0,209	= 33,65%
$\dot{Mg}$	= 0,234	= 23,27%	$\dot{Mg}$	0,142	= 22,89%
$\dddot{Si}$	= 0,033	= 3,28	$\dddot{\overline{Fe}}$ } $\dot{Fe}$ }	0,028	= 4,51%
$\dddot{A}$	= 0,002	= 0,20			
$\dddot{\overline{Al}}$	= 0,027	= 2,68	$\dddot{Si}$	0,013	= 2,09%
	1,012	= 100,67		0,619	= 99,69%

Reducirt man I. auf 93,92%, indem man abzieht

	$\dddot{Si}$	3,28%
	$\dddot{\overline{Al}}$	0,20
$\dddot{\overline{Fe}}$ 27 = 2,60 $\dot{Fe}\dddot{\overline{Fe}}$		2,60
		6,08%

so erhält man für I.

---

*) *Lehrbuch* der chem. und physikalischen Geologie. Bd. 2, 268.

XLI.

Chemische Untersuchung der Mineralquelle von Nieder-Langenau in der Grafschaft Glatz.

Von

Dr. *Theodor Poleck.*

In dem an Naturschönheiten reichsten und klimatisch begünstigsten Theile der Grafschaft Glatz ist westlich von dem Gebirgsstock des Schneeberges auf dem linken Ufer der Neisse, 1330 Fuss über der Ostsee in reizender Umgebung die Mineralquelle von Nieder-Langenau gelegen. Das Thal der Neisse wird hier von Pläner- und Quadersandstein gebildet, der sich auf beiden Seiten des Flusses zu nicht unbedeutenden Höhen erhebt. Der Glimmerschiefer und Gneuss, welche das Gebiet der Kreideformation begrenzen und von dieser unmittelbar überlagert werden, durchbrechen letztere an einzelnen Orten und treten namentlich bei Nieder-Langenau an beiden Seiten der Neisse inselartig hervor. Vereinzelte Basaltkegel finden sich in einer Entfernung von zwei Meilen bei Landeck.

Die Quelle selbst entspringt in einem alten Stollen aus Glimmerschiefer, über welchem eine Lehmschicht lagert. Sie kann nicht unmittelbar an ihrem Ursprunge benutzt werden, sondern sie wird von da in Röhren nach der nahen Trinkhalle und dem Badehause geleitet. Hier kommt sie als eine gesättigte Auflösung der Kohlensäure in Wasser an, über welcher eine bedeutende, aber stets wechselnde Kohlensäure-Schicht sich befindet, welche in neuester Zeit ihre Benutzung als Gasbad gefunden hat.

Die Quelle liefert nach früheren Ermittelungen durchschnittlich in 24 Stunden 57,600 Quart Wasser, ungerechnet der Wassermenge, welche nach einer andern Seite hin unbenutzt abfliesst. Ihre Temperatur ist constant zwischen 9° und 10° C. am 25. Mai und am 2. September 1850 wurde sie bei einer Lufttemperatur von 20° C. und von 15,4° C. zu 10° C. beobachtet, während frühere Beobachtungen bei 1° C. Lufttemperatur sie 9° C. fanden. Schwankungen über diese Grenzen hinaus sind nie beobachtet worden.

1 Atom $\dot{Mg}\dot{H}$ mit einem oder zwei Atomen $\ddot{C}\dot{Ca}$ sich vereinigt findet, wie aus Damour's und meinen Analysen hervorgeht? Warum treten nicht wechselnde Mengen von $\dot{Mg}\dot{H}$ auf! Jedenfalls müsste das $\dot{Mg}\dot{H}$ als Brucit vorhanden sein, da der Predazzit durchaus krystallinisch ist.

Es kommt in der That im Marmor von Predazzo Brucit vor als eine bläuliche, blättrige, krystallinische Masse, die oft zwischen ihren Blättern kleine Mengen Predazzit einschliesst. Von ähnlichen Einschlüssen rührt die von G. Rose beobachtete $\ddot{C}$-Entwickelung*) beim Zusammenbringen des Brucites mit Säuren her, wie man unter dem Mikroscop leicht beobachten kann. Das weisse Pulver des Brucites wird beim Glühen schwach rosenroth und giebt nach meinen Versuchen 30,30% Wasser ab. Aus der Gewichtszunahme beim Behandeln des geglühten Restes mit Schwefelsäure auf wasserfreie $\dddot{S}\dot{Mg}$ berechnet ergiebt sich ein Gehalt von 66,38% $\dot{Mg}$. Soda gab auf Platinblech keine Manganreaction. Phosphorsalz giebt schwache Reaction auf Eisen. Mit molybdänsaurem Ammoniak lässt sich Phosphorsäure nachweisen. Ob nicht die $\overset{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}{P}$ trotz ihrer geringen Menge hier wie im Hydrargillit ein wesentliches Constituens ist, lasse ich unentschieden. Im Marmor selbst lässt sich, wie schon angegeben, keine Phosphorsäure nachweisen.

Das oben erwähnte grüne serpentinähnliche Gestein ist durchgängig mit kohlensaurem Kalk durchzogen, sein sp. G. ist = 3,679 — 2,692; es enthält bedeutende Mengen von Phosphorsäure, ausserdem Wasser, $\dddot{Si}$, $\dot{Ca}$, $\dot{Mg}$ u. $\bar{\dddot{A}}e$. Es ist offenbar ein Auslaugungsproduct der angrenzenden plutonischen Gesteine und wird als solches keine constante chemische Zusammensetzung zeigen.

In Predazzo kommen also zwei basische Carbonate vor: $\dot{Ca}\ddot{C} + \dot{Mg}\dot{H}$ und $2\ddot{C}\dot{Ca} + \dot{Mg}\dot{H}$, deren Zusammensetzung parallel dem Malachit und der Kupferlasur ist. Bei der Verwitterung wird zunächst die $\dot{Mg}$ als Carbonat fortgeführt und aus diesem gelösten Carbonate werden basische Verbindungen (Hydromagnesit) abgesetzt. Ausserdem findet sich Brucit, der ausser dem $\dot{Mg}\dot{H}$ Phosphorsäure enthält.

*) *L. u. Br.* Jahrb. 1848, 583, Spalte D und E, wo statt $\ddot{C}$ *kohlensaurer Kalk* angegeben ist.

XLI.

Chemische Untersuchung der Mineralquelle von Nieder-Langenau in der Grafschaft Glatz.

Von

Dr. *Theodor Poleck.*

In dem an Naturschönheiten reichsten und klimatisch begünstigsten Theile der Grafschaft Glatz ist westlich von dem Gebirgsstock des Schneeberges auf dem linken Ufer der Neisse, 1330 Fuss über der Ostsee in reizender Umgebung die Mineralquelle von Nieder-Langenau gelegen. Das Thal der Neisse wird hier von Pläner- und Quadersandstein gebildet, der sich auf beiden Seiten des Flusses zu nicht unbedeutenden Höhen erhebt. Der Glimmerschiefer und Gneuss, welche das Gebiet der Kreideformation begrenzen und von dieser unmittelbar überlagert werden, durchbrechen letztere an einzelnen Orten und treten namentlich bei Nieder-Langenau an beiden Seiten der Neisse inselartig hervor. Vereinzelte Basaltkegel finden sich in einer Entfernung von zwei Meilen bei Landeck.

Die Quelle selbst entspringt in einem alten Stollen aus Glimmerschiefer, über welchem eine Lehmschicht lagert. Sie kann nicht unmittelbar an ihrem Ursprunge benutzt werden, sondern sie wird von da in Röhren nach der nahen Trinkhalle und dem Badehause geleitet. Hier kommt sie als eine gesättigte Auflösung der Kohlensäure in Wasser an, über welcher eine bedeutende, aber stets wechselnde Kohlensäure-Schicht sich befindet, welche in neuester Zeit ihre Benutzung als Gasbad gefunden hat.

Die Quelle liefert nach früheren Ermittelungen durchschnittlich in 24 Stunden 57,600 Quart Wasser, ungerechnet der Wassermenge, welche nach einer andern Seite hin unbenutzt abfliesst. Ihre Temperatur ist constant zwischen 9° und 10° C. am 25. Mai und am 2. September 1850 wurde sie bei einer Lufttemperatur von 20° C. und von 15,4° C. zu 10° C. beobachtet, während frühere Beobachtungen bei 1° C. Lufttemperatur sie 9° C. fanden. Schwankungen über diese Grenzen hinaus sind nie beobachtet worden.

Das frisch geschöpfte Wasser ist krystallhell, perlt stark in kleinen Bläschen und hat einen angenehmen, erfrischenden, säuerlich-prickelnden, kaum salzigen Geschmack, der durch seine Eigenthümlichkeit sogleich den bedeutenden Eisengehalt verräth. Es ist geruchlos und röthet vorübergehend Lackmuspapier. In offnen Gefässen der Luft ausgesetzt entwickelt es nur langsam seine Kohlensäure, verliert jedoch in kurzer Zeit den grössten Theil des aufgelösten Eisens als Eisenoxyd. Die gleiche Zersetzung findet nach einiger Zeit in den Flaschen statt, in denen es versandt wird. Beim Kochen trübt es sich unter reichlicher Entwickelung von Kohlensäure, wobei das Eisen und die Erdsalze sich vollständig abscheiden; das Wasser schmeckt und reagirt dann deutlich alkalisch.

Die Analyse zerfiel in die Untersuchung des bei längerem Erhitzen des Wassers sich bildenden Niederschlags und der von demselben abfiltrirten Flüssigkeit. In ersterem wurden nach bekannten Methoden Kalk, Magnesia, Eisen- und Manganoxydul als kohlensaure Salze, phosphorsaure Thonerde, Kieselerde und Spuren von Arsenik nachgewiesen. Die Versuche, Fluor und Strontian sowie Quell- und Quellsatzsäure zu entdecken, zeigten die Abwesenheit dieser Körper. In der abfiltrirten Flüssigkeit wurden Kali, Natron, Lithion, Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure und extractive organische Substanz gefunden. Jod, Brom, Salpetersäure und Ammoniak konnten nicht entdeckt werden. Diese Körper, sowie Arsenik, wurden in dem Rückstande gesucht, welcher durch vorsichtiges Verdampfen von 116 Pfd. Mineralwasser auf wenige Pfunde erhalten worden war. Letzterer wurde auch für die quantitative Bestimmung derjenigen Bestandtheile des Wassers benutzt, welche nur in geringer Menge in ihm vorkommen. Arsenik konnte im Rückstande des abgedampften Wassers nicht nachgewiesen werden, dagegen war er in äusserst geringer, quantitativ nicht bestimmbarer Menge in den Absätzen vorhanden, welche sich an der Quelle und in der Röhrenleitung bilden. Nach schweren Metallen wurde vergebens gesucht.

Bestimmung des specifischen Gewichts.

Das Verhältniss der Gewichte gleicher Volumina destillirten *Wassers und* des Mineralbrunnens war bei 6,5° C. wie 20,488:

20,516, woraus sich das specifische Gewicht des letzteren zu 1,00186 ergiebt.

1. Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile.

a) 233,856 Gr. des Mineralwassers hinterliessen nach dem Verdampfen zur Trockne und gelindem Erhitzen 0,1963 Gr. Rückstand = 0,08394 p. C.

b) 893,068 Gr. gaben 0,7415 Gr. = 0,083028 p. C. Rückstand; von diesem lösten sich beim Uebergiessen mit Wasser 0,1825 Gr. = 0,020435 p. C. auf, es blieben mithin ungelöst 0,5590 Gr. = 0,062593 p. C.

2. Bestimmung des Chlors.

a) 876,96 Gr. des Mineralwassers gaben 0,0195 Gr. Chlorsilber = 0,000547 p. C. Chlor.

b) 876,96 Gr. gaben ferner 0,0192 Gr. Chlorsilber = 0,000540 p. C. Chlor.

Mittel der Versuche = 0,000543 p. C. Chlor.

3. Bestimmung der Schwefelsäure.

a) 439,964 Gr. Wasser gaben 0,0171 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,001335 p. C. Schwefelsäure.

b) 350,852 Gr. gaben 0,0138 Gr. schwefelsauren Baryt = 0,001351 p. C. Schwefelsäure.

Mittel der Versuche = 0,001343 p. C. Schwefelsäure.

4. Bestimmung des Chlornatriums.

In 2 wurde gefunden, dass 100 Theile Mineralwasser 0,000543 p. C. Chlor enthalten. Diese sind lediglich an Natrium gebunden und bedürfen davon 0,000355 p. C. 100 Theile des Wassers enthalten mithin 0,000898 p. C. Chlornatrium.

5. Bestimmung der Gesammtmenge der Alkalien.

Diese geschah nach zwei sich gegenseitig controlirenden Methoden.

a) Aus 1169,28 Gr. Wasser wurden auf bekannte Weise 0,2567 Gr. Chloralkalien, 0,1005 Gr. Kaliumplatinchlorid entsprechend 0,0306 Chlorkalium und 0,2787 Gr. schwefelsaures Natron erhalten, welche 0,2294 Gr. Chlornatrium entsprechen.

Wenn man die gefundenen 0,0306 Gr. Chlorkalium von der Gesammtmenge der Chloralkalien abzieht, so bleiben 0,2261 Gr. Chlornatrium übrig. Im Mittel sind also erhalten worden 0,2277 Gr. Chlornatrium, welche gleich sind 0,010321 p. C. Natriumoxyd.

0,0306 Chlorkalium entsprechen 0,001635 p. C. Kali.

b) 893,068 Gr. Wasser wurden zur Trockne verdampft; der Rückstand mit Wasser ausgezogen, das Filtrat durch Salzsäure in Chlormetalle und endlich durch Schwefelsäure in neutrale schwefelsaure Salze verwandelt. Es wurden 0,2390 Gr. schwefelsaure Salze erhalten, welche nach ihrer Lösung in Wasser und Fällung mit Chlorbaryum 0,3825 Gr. schwefelsauren Baryt gaben, welcher 0,1314 Gr. Schwefelsäure enthält. Daraus berechnete ich nach den Formeln $N = \frac{S - (A \times 0{,}45916)}{0{,}10207}$ und $K = A - N$, worin A gleich dem Gemenge der schwefelsauren Alkalien, N = dem darin enthaltenen schwefelsauren Natron, K = dem schwefelsauren Kali und S = der darin enthaltenen Schwefelsäure ist, — 0,0268 Gr. schwefelsaures Kali = 0,001622 p. C. Kali und 0,2122 Gr. schwefelsaures Natron = 0,010369 p. C. Natron.

In a wurden erhalten 0,001653 p. C. Kali,
In b dagegen 0,001622 p. C. Kali.
Mittel der Versuche = 0,001637 p. C. Kali.

In a wurden erhalten 0,010321 p. C. Natron.
In b dagegen 0,010369 p. C. Natron.
Mittel der Versuche 0,010345 p. C. Natron.

6. *Bestimmung des schwefelsauren Kali.*

Die im Wasser vorhandene Schwefelsäure ist lediglich an Kali gebunden. In 3 wurden im Mittel 0,001343 p. C. Schwefelsäure gefunden, welche 0,001581 p. C. Kali erfordern. In 5 wurden 0,001637 p. C. Kali gefunden, welche, wenn der unbedeutende Ueberschuss von 0,000056 p. C. vernachlässigt wird, nur als schwefelsaures Kali im Wasser vorhanden sind.

Die Menge des schwefelsauren Kali beträgt daher 0,002924 p. C. In 5 6, wurden 0,0268 Gr. = 0,003000 p. C. schwefelsaures Kali gefunden.

7. Bestimmung des kohlensauren Lithions.

7539,4 Gr. Wasser wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand schwach geglüht, wieder in Wasser gelöst und das Filtrat mit phosphorsaurem Natron im Ueberschuss zur Trockne verdampft. Das erhaltene phosphorsaure Natron-Lithion wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und durch sein Verhalten vor dem Löthrohr als rein erkannt. Es wog 0,0090 Gr., welche 0,000037 p. C. kohlensaurem Lithion entsprechen. In einem zweiten Versuche wurden aus 7539,4 Gr. des Wassers 0,0010 Gr. phosphorsaures Natron-Lithion erhalten, welche 0,000041 p. C. kohlensaurem Lithion entsprechen. Mittel der Versuche = 0,000039 p. C. kohlensaures Lithion, welche 0,000024 p. C. Kohlensäure enthalten.

8. Bestimmung des kohlensauren Natrons.

893,068 Gr. des Mineralwassers wurden zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und im Filtrat die kohlensauren Alkalien in Chlormetalle verwandelt. Durch Abdampfen der Lösung und Glühen des Rückstandes wurden 0,1975 Gr. eines Salzrückstandes erhalten, welcher gleich ist = 0,022114 p. C.

darunter befinden sich nach 4 Kochsalz 0,000898 p. C.,
nach 6 schwefelsaures Kali 0,002924 p. C.,
von obiger Summe daher abzuziehen 0,003822 p. C.

es bleiben daher 0,018292 p. C.

Chlornatrium übrig, welche 0,016584 p. C. kohlensaurem Natron entsprechen, von welcher Menge jedoch nach 7 noch 0,000039 p. C. kohlensaures Lithion abzuziehen sind.

Das Wasser enthält mithin 0,016545 p. C. kohlensaures Natron. In 5 a wurden nach Abzug des Chlornatriums 0,016840 p. C. kohlensaures Natron erhalten, wovon ebenfalls noch 0,000039 p. C. kohlensaures Lithion abzuziehen sind, so dass 0,016801 p. C. kohlensaures Natron übrig bleiben.

Mittel der Versuche = 0,016672 p. C. kohlensaures Natron, welche 0,006924 p. C. Kohlensäure enthalten.

9. *Controle der in Wasser löslichen Bestandtheile.*

Nach 1 b beträgt die Menge d. lösl. Bestandtheile 0,020435 p.C.
nach 4 die Menge des Chlornatriums 0,000898 p.C.
nach 6 die Menge des schwefels. Kali 0,002924 „
nach 7 d. Menge d. kohlens. Lithions 0,000039 „
nach 8 d. Menge d. kohlens. Natrons 0,016672 „
Summe 0,020533 p.C.

10. *Bestimmung der Kieselerde.*

a) 910,455 Gr. des Wassers gaben 0,0485 Gr. Kieselerde = 0,005327 p. C.

b) 1050,442 Gr. Wasser gaben 0,0575 Gr. = 0,005473 p. C. Kieselerde.

Mittel der Versuche = 0,005400 p. C. Kieselerde.

11. *Bestimmung des kohlensauren Eisenoxyduls.*

Bei dieser Bestimmung war es nothwendig, den gesammten Inhalt der einzelnen Flaschen zur Analyse zu verwenden, da auch bei völlig klar geschöpftem Wasser und gutem Verschluss der Flaschen sich schon nach wenig Tagen ein Theil des Eisens als Eisenoxyd niedergeschlagen hatte. Das fest am Boden der Flasche haftende Eisenoxyd wurde mit wenig Salzsäure heraus gewaschen.

a) 910,455 Gr. Wasser gaben 0,0215 Gr. = 0,002361 p.C. Eisenoxyd.

b) 1050,442 Gr. Wasser gaben in einem zweiten Versuch 0,0275 Gr. = 0,002617 p. C. Eisenoxyd.

c) Das Eisenoxyd wurde noch in dem Niederschlage bestimmt, der bei der Bestimmung der Gesammtmenge der Kohlensäure an der Quelle erhalten worden war.

3,5935 Gr. dieses Niederschlags, entsprechend 515,3 Gr. Mineralwasser, gaben 0,0145 Gr. = 0,002813 p. C. Eisenoxyd.

Mittel der Versuche = 0,002597 Eisenoxyd, welche entsprechen 0,003765 p. C. kohlensaurem Eisenoxydul und diese enthalten 0,001428 p. C. Kohlensäure.

12. *Bestimmung der phosphorsauren Thonerde.*

Die Thonerde wurde vom Eisenoxyd durch Kaliflüssigkeit getrennt und aus dieser durch Salmiak gefällt. Sie enthielt *Phosphorsäure*, welche durch molybdänsaures Ammoniak nach-

gewiesen wurde, ihrer geringen Menge wegen jedoch nicht quantitativ bestimmt werden konnte.

a) 910,455 Gr. des Wassers gaben 0,0010 Gr. Thonerde = 0,000109 p. C.

b) 1050,442 Gr. des Wassers gaben 0,0015 Gr. Thonerde = 0,000142 p. C.

Mittel der Versuche = 0,000125 p. C. phosphors. Thonerde.

13. Bestimmung des kohlensauren Kalks.

a) 910,455 Gr. Wasser gaben 0,3310 Gr. = 0,036355 p. C. kohlens. Kalk.

b) 1050,442 Gr. gaben 0,3840 Gr. = 0,036556 p. C. kohlensauren Kalk.

Mittel der Versuche 0,036455 p. C. kohlensaurer Kalk, welche 0,016042 p. C. Kohlensäure enthalten.

14. Bestimmung der kohlensauren Magnesia.

910,455 Gr. Wasser gaben 0,214 Gr. phosphorsaure Magnesia, welche 0,017798 p. C. kohlensaurer Magnesia entsprechen und diese enthalten 0,009187 p. C. Kohlensäure.

Ein zweiter Versuch gab ein ungenaues Resultat.

15. Bestimmung des kohlensauren Manganoxyduls.

Zu dieser Bestimmung wurden 9,2483 Gr. des in Wasser unlöslichen Rückstandes, welcher durch Eindampfen von 116 Pfd. Mineralwasser erhalten worden war, verwandt.

Diese Menge entspricht 15920 Gr. Wasser. Eisen und Mangan wurden durch bernsteinsaures Ammoniak getrennt und das Manganoxydul durch kohlensaures Natron gefällt.

15920 Gr. des Mineralwassers gaben 0,0535 Gr. Manganoxyduloxyd, welche 0,000505 p. C. kohlensaurem Manganoxydul entsprechen. Diese enthalten 0,000193 p. C. Kohlensäure.

16. Controle der in Wasser unlöslichen Bestandtheile.

Nach 1 b wurde die Gesammtmenge der in Wasser unlöslichen Bestandtheile gefunden = 0,062593 p. C.

Nach 10 beträgt die Kieselerde	0,005400	p. C.
„ 11 die Menge des Eisenoxyds	0,002597	„
„ 12 d. M. d. phosphors. Thonerde	0,000125	„
„ 13 d. M. d. kohlens. Kalks	0,036455	„
„ 14 d. M. d. kohlens. Magnesia	0,017798	„
„ 15 d. M. d. kohlens. Manganoxydul	0,000505	„
Summa	0,062880	p. C.

17. Schlusscontrole.

Die durch die Analyse gefundenen löslichen Bestandtheile des Wassers sind = 0,020533 p.C.

Die durch die Analyse gefundenen löslichen Bestandtheile des Wassers sind	=	0,020533 p.C.
Die unlöslichen		0,062880 p.C.
	Summa	0,083413
Wir fanden in 1 a direct		0,083940 p.C.

18. Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

Zur Bestimmung der Kohlensäure wurde ein Stechheber von bekanntem Inhalt an der Quelle unter Wasser gefüllt und sein Inhalt in eine Flasche entleert, welche eine Auflösung von Chlorcalcium und Ammoniak enthielt. Die wohlverschlossenen Flaschen wurden in kochendem Wasser erhitzt und der gefällte kohlensaure Kalk rasch abfiltrirt und gewogen. In den erhaltenen Niederschlägen wurde dann nach bekannten Methoden die Kohlensäure bestimmt.

Die Füllung der Flaschen geschah am 25. Mai 1850 zu der Zeit, als das Wasser für die Analyse geschöpft wurde.

1.	200,452 Gr.	Wasser	gaben	1,3883 Gr.	Niederschlag,
2.	200,452 Gr.	„	„	1,3970 Gr.	„
3.	200,452 Gr.	„	„	1,4010 Gr.	„
4.	200,452 Gr.	„	„	1,3880 Gr.	„

Mittel 1,3936 Gr. = 0,69522 p. C.

1. 0,6565 Gr. dieses Niederschlags enthielten 0,2585 Gr. Kohlensäure = 39,37 p. C.

2. 0,7100 Gr. gaben ferner 0,2835 Gr. = 39,92 p. C. Kohlensäure.

Mittel der Versuche 39,64 p. C. Kohlensäure.

0,69522 Gr. des Niederschlags, entsprechend 100 Theilen Wasser, liefern demnach 0,275585 p. C. Kohlensäure.

Schon im Jahre 1849 im Juli und September war die Gesammtmenge der Kohlensäure auf gleiche Weise von mir ermittelt worden. Das erste Mal wurden 0,275338 p. C., das zweite Mal 0,272182 p. C. Kohlensäure gefunden.

19. *Bestimmung der freien Kohlensäure.*

Die Gesammtmenge der Kohlensäure ist nach 18
= 0,275585 p. C.

ind. Kohlensäure an Lithion	n. 7	0,000024	p. C.	
an Natron	n. 8	0,006924	„	
an Kalk	n. 13	0,016042	„	
an Magnesia	n. 14	0,009187	„	
an Eisenoxydul	n. 11	0,001428	„	
an Manganoxydul	n. 15	0,000193	„	— 0,033798 p. C.
			bleibt für freie Kohlensäure	0,241787 p. C.

Da jedoch sämmtliche kohlensaure Salze des Wassers als rbonate vorhanden sind, so ist die doppelte Gewichtsmenge gebundenen Kohlensäure von ihrer Gesammtmenge abzu-m; es bleiben daher 0,207989 p. C. freie Kohlensäure ŗ.

0,207989 Gr. Kohlensäure entsprechen bei 0° 105,205 CC sind bei der Temperatur der Quelle 10° C. = 109,06 CC.

20. *Zusammenstellung der Resultate.*

I. 10,000 Gewichtstheile Mineralwasser enthalten:

A. Fixe Bestandtheile

1. in wägbarer Menge vorhanden:

Chlornatrium	0,0898	Theile
Schwefelsaures Kali	0,2924	„
Kohlensaures Natron	1,6672	„
Kohlensaures Lithion	0,0039	„
Kohlensaurer Kalk	3,6455	„
Kohlensaure Magnesia	1,7798	„
Kohlensaures Eisenoxydul	0,3765	„
„ Manganoxydul	0,0505	„
Phosphorsaure Thonerde	0,0125	„
Kieselerde	0,5400	„

2. in unwägbarer Menge vorhanden:

Arsensaures Eisenoxyd
Extractive organische Materie

Summe der fixen Bestandtheile	8,4581	Theile

B. Flüchtige Bestandtheile:

An Bikarbonate gebund. Kohlens.	3,3798	Theile
Freie Kohlensäure	20,7989	„
Summe aller Bestandtheile	32,6368	Theile

Nach dem gefundenen specifischen Gewichte entsprechen 100,136 Gewichtstheile Mineralwasser 100 Volumtheilen. 100 Gewichtstheile entsprechen aber bei der Temperatur der Quelle 109,06 CC. Kohlensäure, 100,136 Theile also 109,208 CC. Kohlensäure. 100 Volumtheile Mineralwasser enthalten demnach 109,208 Volumtheile Kohlensäure. Da kaltes Wasser ein Volumen Kohlensäure auflöst, so ist der Langenauer Mineralbrunnen eine gesättigte Auflösung von Kohlensäure in Wasser.

Herr Professor Dr. Duflos, welcher im Auftrage der Königlichen Regierung zu Breslau im September des Jahres 1850 ebenfalls die Analyse dieser Mineralquelle ausführte, theilte mir die Resultate derselben mit, um sie mit den meinigen zu veröffentlichen.

Ein Pfund Wasser = 16 Unzen = 7680 Gran enthält

1. Fixe Bestandtheile	nach meiner Analyse Juni 1850.	nach Prof. Dr. Duflo's September 1850.
Chlornatrium	0,06896 Gran.	0,06912 Gran.
Schwefelsaures Kali	0,22456 „	0,22886 „
Kohlensaures Natron	1,28041 „	1,27480 „
Kohlensaures Lithion	0,00299 „	—
Kohlensauren Kalk	2,79974 „	2,79552 „
Kohlensaure Magnesia	1,36688 „	1,38240 „
Kohlensaures Eisenoxydul	0,28915 „	0,28876 „
Kohlens. Manganoxydul	0,03878 „	0,03072 „
Phosphorsaure Thonerde	0,00960 „	Spuren
Kieselerde	0,41472 „	0,41472 „
Arsenige Säure	Spuren	etwa 1 Gran in 11328 Pfd.
	6,49579	6,48490 Gran.
2. Flüchtige Bestandtheile		
An Bikarbonate gebund. Kohlens.	2,59568 Gran.	21,40416 Gran.
Freie Kohlensäure	15,97355 „	
Summe aller Bestandtheile	25,06502 Gran.	27,88906 Gran.

15,97355 Gran Kohlensäure entsprechen bei der Temperatur der Quelle 28,508 Kubikzollen.

Im Juli 1849 wurden 28,47 Kubikzoll und im September 1849 27,89 Kubikzoll Kohlensäure gefunden. Die Schwankungen im Gehalt an freier Kohlensäure betragen also im Laufe eines Jahres noch nicht einen halben Kubikzoll.

Wenn die so gewonnenen Resultate mit den früheren Analysen von Dr. Günther, Medicinal-Assessor Fischer und

Professor Dr. Fischer*) verglichen werden, so stellt sich mit Uebergehung einer Analyse von Trommsdorf**), der ein entschiedener Fehler zu Grunde liegt, heraus, dass diese Quelle in den dreissig Jahren seit ihrer ersten Untersuchung sich wenig oder gar nicht in ihren Bestandtheilen geändert hat.

Die Mineralquelle von Nieder-Langenau gehört mithin zu den alkalisch-erdigen Eisen-Säuerlingen und zeichnet sich namentlich durch ihren bedeutenden Gehalt an freier Kohlensäure und die nicht unbeträchtliche Menge von kohlensaurem Eisenoxydul aus, während Chlormetalle und schwefelsaure Salze fast gänzlich fehlen. In ihrer Zusammensetzung zeigt sie eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit mit den berühmten Stahlquellen von Spaa***), namentlich dem Pouhon, mit denen sie auch in der Temperatur vollständig übereinstimmt. Langenau besitzt jedoch in seiner Quelle einen ungleich grösseren Reichthum an freier Kohlensäure, während der Gehalt an kohlensaurem Eisen- und Manganoxydul von Spaa beinahe erreicht wird.

Für die medicinische Anwendung von Nieder-Langenau dürfte noch zu erwähnen sein, dass eine vortreffliche Moorwiese Veranlassung zu einem bequem eingerichteten Moor-Bade gegeben hat, welches schon in ausgedehnter Weise und mit günstigen Erfolgen benutzt worden ist.

---

*) Physikalisch-medicinische Darstellung der bekannten Heilquellen von Dr. E. Osann, p. II. p. 383. — Das Bad Nieder-Langenau in der Grafschaft Glatz mit dem Jahresbericht für 1849 von Dr. Wasemann. Breslau von Trewendt und Granier. p. 8. — Schlesische Provinzialblätter 1842. p. 355.

**) Trommsdorf Journal. 5. B. 1. Stück. p. 319. 1821.

***) Osann, physikalisch-medicinische Darstellung der bekannten Heilquellen. p. II. p. 854.

XLII.

Beobachtungen über die salpetrige Säure und über die Auflösung der salpetrigen Säure in Schwefelsäure.

Vom

Guinon.

(Compt. rend. XXXII., 255.)

Als ich Untersuchungen darüber anstellte, weshalb eine mit ammonikalischer Cochenille-Lösung rosenroth gefärbte Seide plötzlich entfärbt worden war, fand ich, dass diese Entfärbung von der Gegenwart von Untersalpetersäure in der angewandten Schwefelsäure herrührt. Ich erhielt Gewissheit, dass wenn die Schwefelsäure rein gewesen wäre, die ammoniakalische Cochenillelösung, selbst wenn sie mit der Schwefelsäure mehrere Tage lang in Berührung gestanden hätte, durchaus unverändert geblieben sein würde. Durch Salpetersäure wäre die Farbe nur in Orangeroth übergegangen, ohne dass eine Zerstörung derselben stattgefunden hätte. Ich konnte demnach die beobachtete Reaction nur der Untersalpetersäure zuschreiben, die man zuweilen in der käuflichen Schwefelsäure findet. — Um diess zu untersuchen, verfuhr ich synthetisch.

Ich liess direct salpetrigsaure Dämpfe von reiner Schwefelsäure absorbiren und erhielt so ein Reagens *(acide azotosulfurique)*, durch welches Cochenilletinctur augenblicklich entfärbt wurde.

Es ist evident, dass bei dieser Reaction nur die gebildete salpetrige Säure das wirksame Princip ist. Die geringe Stabilität dieser Säure, ihre Neigung Sauerstoff abzugeben, wie diess das Wasserstoffsuperoxyd thut, machen dieselbe sehr geeignet, organische Substanzen zu verändern und zu verbrennen.

Ich dehnte meine Versuche über die Einwirkung der Schwefelsäure, Salpetersäure und der salpetrigen Schwefelsäure auf verschiedene Salze und verschiedene Farbstoffe aus und erhielt dabei die in nachstehender Tabelle enthaltenen Resultate.

Verdünnte Lösungen d. Farbestoffe u. Salze.	Schwefel-säure.	Salpeter-säure.	Salpetrige Schwefelsäure.
	Ohne Wirk.	Ohne Wirk.	Entfärbung.
Ammoniakal. Cochenille			
Safflor	—	—	—
Rothholz m. Zinnchlorür	—	—	—
Campecheholz mit Zinnchlorür	—	—	—
Indigo	—	—	—
Curcuma	—	—	—
Orlean	—	—	—
Schwefels. Eisenoxydul	—	—	Bildung v. schwefels. Eisenoxyd, Absorption v. Stickstoffoxyd, wodurch die Lösung dunkel gefärbt wird
Zinnchlorür	—	—	Bildung von Zinnchlorid
Gelbes Blutlaugensalz	—	—	Bildung von rothem Blutlaugensalz; gleichzeitige Entwickelung von Stickstoffoxyd
Berlinerblau	—	—	Zunahme der Intensität der Farbe
Zweifach chroms. Kali	—	—	Grüne Färbung; Bildung v. schwefelsaurem Kali und salpeters. Chromoxyd.

Ich fand bei diesen Versuchen, dass die Lösung der Untersalpetersäure in Schwefelsäure sehr stark mit Wasser verdünnt sein konnte, ohne ihre Eigenschaften zu verlieren. Eine hinlängliche Menge von Wasser ist selbst nothwendig, um die Bildung von Stickstoffoxyd zu vermeiden oder dieselbe auf ein Minimum zu reduciren, da man dadurch die Flüssigkeit im Augenblicke des Mengens beider Säuren bei niedriger Temperatur halten kann.

Die salpetrige Schwefelsäure hat im hohen Grad die Eigenschaft, zu entfärben; diese Eigenschaft verdankt diese Säure der entstehenden salpetrigen Säure, welche gewissermaassen in der ersteren im latenten Zustande enthalten ist. Dieses Gemenge erweist sich demnach bei kleinem Volumen als eines der kräftigsten Entfärbungsmittel. Ich fand, dass dasselbe Seide fast augenblicklich in der Kälte und in sehr verdünnter Lösung bleiche. Es lässt sich deshalb vortheilhaft zum Bleichen anwenden, und zwar um so vortheilhafter, als sich die salpetrige Säure nur nach und nach an der Luft erzeugt.

Ich machte die Bemerkung, dass man sich sehr wohlfeil diese Lösung verschaffen kann, wenn man in concentrirter Schwefelsäure die salpetrigsauren Dämpfe auffängt, die sich beim

Behandeln verschiedener Metalle (Kupfer, Zinn, Quecksilber, schwefelsaures Eisenoxyd u. s. w.) mit Salpetersäure entwickeln, oder besser noch diejenigen, die man als Nebenproduct bei der Bereitung der Oxalsäure erhält.

Ich mache darauf aufmerksam, dass man das erwähnte Gemenge nicht allein als Entfärbungsmittel, sondern auch als Oxydationsmittel vieler Metalle, namentlich des Eisens benutzen kann. Es wird endlich auch Anwendung als Aetzmittel in den Kattundruckereien finden können.

Die ammoniakalische Cochenillelösung kann benutzt werden, um die Gegenwart von weniger als $^1/_{2000}$ salpetrige Säure in einer Lösung durch unmittelbare Entfärbung darzuthun. Dieses Reagens ist besser und sicherer als das schwefelsaure Eisenoxydul, das nur die salpetrigsauren Producte im Allgemeinen anzeigt.

XLIII.

Einige Bemerkungen über die Notiz Fremy's: Neue Beobachtungen über die Umwandlung der Weinsäure und Traubensäure in der Wärme *).

Von

Biot.

(Compt. rend. XXXII., 3.)

Der Auszug, welchen Fremy in der letzten Nummer der *Compt. rendus* über seine Arbeit bezüglich der Umwandelung der Weinsäure und Traubensäure in der Wärme als Entgegnung auf die Abhandlung von Laurent und Gerhardt über denselben Gegenstand gegeben hat, veranlasst mich, auch mich bei dieser Streitfrage zu betheiligen, da Fremy mir als Physiker die Competenz bei einer rein chemischen Frage nicht zuerkennen zu wollen scheint. Wenn ich durch den Versuch veranlasst worden bin, zwei Thatsachen zu constatiren, die sich mit den

---

*) d. Journ. LII, 156.

**) d. Journ. LVI, 360.

Ansichten Fremy's nicht vertragen, so kann ich nichtsdestoweniger versichern, dass diese Thatsachen richtig sind. Einige Worte werden hinreichen, um die streitigen Punkte klar hinzustellen.

Wenn man krystallisirte Weinsäure bei einer bestimmten Temperatur erhitzt, welche in Fremy's Abhandlung zwischen 170—175° angegeben ist (die Abhandlung vom Jahre 1838 giebt ungefähr 200° an), so verliert dieselbe nach und nach die beiden Aequivalente Wasser, welche mit ihr verbunden sind und 12 p. C. von ihrem Gewicht betragen. Dieser Verlust zeigt nach Fremy die Zwischenphasen, welche zur Bildung drei unter sich verschiedener Säuren Veranlassung geben. Die ganze Periode der Umwandlung wird folgendermaassen eingetheilt:

	Wasserverlust.	Entstandene Säure.	
Erste Phase	$^1/_2$ Aequivalent	Traubensäure	löslich in Wasser
Zweite Phase	$^2/_2$ od. 1 Aequiv.	Traubensäure	löslich in Wasser
Dritte Phase	$^4/_2$ od. 2 Aequiv.	Wasserfreie Weinsäure.	zuerst in Wasser unlöslich.

Jede von diesen drei Säuren geht unter dem Einflusse des Wassers mit der Zeit wieder in die ursprüngliche Säure über.

So sagt Fremy.

Es thut mir leid, dass die von ihm vorgeschriebene Bedingung, nur mit sehr kleinen Quantitäten von Säuren zu operiren, die einige Gramme nicht übersteigt, mich verhinderten, durch die rotatorischen Kennzeichen die auf einander folgenden Umwandlungen zu studiren. Im Anfang des Jahres 1849 theilte mir aber Laurent mit, dass mit Hilfe einer eigenthümlichen Manipulation, welche durch wiederholte Praxis leicht und sicher auszuführen sei, Massen von Weinsäure bis zu 200—300 Grm. geschmolzen und darauf in amorphem Zustande erhalten werden könnten, dass man diese Quantitäten durchsichtig erhalten und den Wasserverlust nach Belieben reguliren könne. Dieser Methode zufolge konnte ich die Versuche vervielfältigen und dieselben theils mit freier Weinsäure theils mit Borsäure oder mit Basen verbunden anwenden. Diess war der Gegenstand einer langen Reihe von Versuchen, welche ich in den ersten Monaten des Jahres 1850 veröffentlichte. *)

*) *Annales de Chim. et de Phys.* XXVIII, 351.

Nachdem ich mich von der Sicherheit überzeugt hatte, welche durch die Geschicklichkeit Laurent's dem Darstellungsverfahren gegeben war, unternahm ich es, unter dem Beistande Laurent's das Rotationsvermögen der so dargestellten Producte zu bestimmen. Fremy und Laurent und Gerhardt stimmen darin überein, dass sie diesen Körpern chemische Eigenschaften zuschreiben, welche von denen der krystallisirten Weinsäure verschieden sind, obgleich sie diese Producte verschieden interpretiren. Ich nahm mir bei meiner Arbeit keineswegs vor, diese oder jene Ansicht zu entkräften oder geltend zu machen, die eine oder die andere Person zu bekämpfen oder zu unterstützen. Nur die Wahrheit zu suchen, war mein Bestreben. Da mir Laurent's Verfahren diese Producte stets nach Wunsch und mit allen Eigenthümlichkeiten lieferte, so konnte ich durch vervielfältigte Versuche die Modificationen der ursprünglichen Säure, in der fast totalen Ausdehnung aller ihrer Phasen verfolgen. Ich fand dabei zu meinem grossen Erstaunen, dass alle diese Producte, die sich von einander durch die in ihnen enthaltene Wassermenge unterscheiden, in Wasser in gleicher Menge gelöst, mir keinen Unterschied in ihrem Rotationsvermögen sowohl unter sich als auch in Bezug auf die ursprüngliche krystallisirte Säure zeigten. Sobald ich aber Borsäure in diese Lösungen brachte, zeigte sich die Verschiedenheit der Molekülezustände ihrer Weinsäureelemente durch verschiedene Wirkung und folglich durch verschiedene Verbindungen, obgleich, wie ich sorgfältig festzustellen bemüht war, die Gesammtheit der Elemente eines jeden Systems-Theil nahm. Diejenigen Weinsäureelemente, welche am wenigsten wirksam waren, hatten am meisten Wasser verloren. Wenn man diese Lösungen in verschlossenen Gefässen unter dem Einfluss der umgebenden Temperatur sich selbst überlässt, so fand man, dass ihre Wirksamkeit von Tage zu Tage zunahm. Nach einer gewissen Zeit, deren Dauer von der mehr oder minder tiefern Modification abhänging war, zeigten alle diese Lösungen ein Rotationsvermögen, welches dem der ursprünglichen krystallisirten Säure gleich war. Diese vollständige Wiederherstellung der Weinsäure habe ich durch eine grosse Anzahl von Versuchen nachgewiesen, deren Details in der erwähnten Abhandlung niedergelegt sind. *Von diesen Versuchen* erwähne ich nur zwei, die bei der vor-

liegenden Controverse in Betracht kommen können. Die Darstellungsart, von welcher der Erfolg abhängig ist, war für alle dieselbe, nur war die Säure kürzere oder längere Zeit im geschmolzenen Zustande erhalten worden, je nach dem Wasserverlust, den die Säure erleiden sollte.

Der erste Versuch bezieht sich auf die ohne Wasserverlust geschmolzene Säure. Laurent und Gerhardt haben gefunden, dass dieses Product schon eine verschiedene, mit der krystallisirten Säure isomere Verbindung sei, welcher sie den Namen *Metaweinsäure* gaben *). Laurent stellte diese Säure in meiner Gegenwart zu vier verschiedenen Zeiten dar; das Resultat war stets das nämliche. Es wurden Krystalle von vollkommen reiner Säure angewendet, deren genau gewogene Mengen zwischen etwas unter 59 Grammen und bis etwas über 65 Grm. variirten. Sie waren in trocknen langhalsigen Gläsern enthalten, deren Gewicht ich vorher bestimmt hatte. Ein wesentliches Erforderniss des Gelingens der Operation besteht darin, die Säure vor dem Erhitzen gröblich zu pulvern, aber nicht zu einem feinen Pulver zu zerreiben. Laurent brachte auf den Boden des Gefässes, unter die Krystallmasse drei bis vier Tropfen Wasser, welche beim ersten Einwirken der Wärme, mit den zu unterst liegenden Theilchen der Säure eine sehr concentrirte Lösung bildeten, die den obern Theilchen gestattete, nach und nach zu schmelzen, ohne dass dabei Theilchen unmittelbar mit dem Glas in Berührung gekommen wären, wodurch sich ein Theil der Säure sicher zersetzt haben würde. Die Operation wurde über freiem Feuer beendet, das Glas schief gehalten und fortwährend um seine Achse gedreht, um den Einfluss der Wärme auf die ganze Oberfläche der Wände gleichmässig zu vertheilen. Das Erwärmen geschah unter allen nur möglichen Vorsichtsmaassregeln, damit das Schmelzen bei der möglichst niedrigen Temperatur vor sich gehe. Nach vollendeter Schmelzung wurde das Glas vom Feuer entfernt, mit Fliesspapier der geringe Wasserbeschlag von den oberen Wänden weggenommen, vermittelst eines Glasrohres der Rest von Wasserdampf, welcher noch in dem Glase enthalten sein konnte, ausgezogen und das Glas, nachdem es einige Augenblicke zum Abkühlen hingestellt worden war, verkorkt.

*) d. Journ. XLVI, p. 361.

Die drei oder vier zugesetzten Wassertropfen hatten das Abdampfen so unterstützt, dass der Endverlust bei zwei Versuchen $^{14}/_{10,000}$ und bei einem dritten Versuche $^{53}/_{10,000}$ betrug. Bei einem vierten Versuch hatte sich der Verlust in einen Ueberschuss von $^{30}/_{10,000}$ verwandelt.

Mit diesen vier Massen, die bei der gelindesten Temperatur und mit der grössten Vorsicht geschmolzen wurden waren, habe ich meine optischen Versuche angestellt. Bei Gegenwart von Borsäure im Wasser gelöst, zeigte sich die Wirkung dieser Masse unmittelbar darauf weit schwächer als die der krystallisirten Weinsäure in gleicher Mischung und gleichen Gewichtsmengen. Die Veränderung in dem Molekülarzustande zeigte sich also deutlich durch die Verminderung der Wirkung. Die Wirkung nahm aber nach und nach mit der Zeit zu und kam endlich der der Weinsäure gleich. Durch einfaches Schmelzen, bei welchem kein oder doch nur ein unmerklicher Verlust stattfindet, wird also hier eine Säure erzeugt, welche sich von der ursprünglichen durch Andersgruppirung der Moleküle unterscheidet, aber mit derselben isomer ist.

Fremy macht in Bezug auf dieses Resultat zwei Einwürfe. Der erste besteht darin, dass die selbst nur bis auf 170° erhitzte Weinsäure nicht nur Wasser, sondern eine flüchtige Säure entwickele, die sich auf Kosten der Substanz gebildet habe; er meint, dass diess von Laurent und Gerhardt nicht bemerkt worden sei. Wäre dem so, so müssten diese beiden Experimentatoren ungeschickt oder unaufmerksam gewesen sein. Denn das Factum des Verlustes, wenn auch nicht seine Quantität, giebt sich deutlich durch den Caramelgeruch zu erkennen, wenn man Weinsäure, selbst unter Beobachtung aller Vorsichtsmaassregeln längere Zeit im Schmelzen erhält. Es scheint jedoch nicht, dass dieses Factum von Laurent und Gerhardt unbeachtet geblieben wäre, denn sie erwähnen dasselbe mehrmals in ihrer Arbeit *). Ich habe dasselbe ausdrücklich in meiner Abhandlung erwähnt. Bei den von Laurent dargestellten Präparaten habe ich auch über den Einfluss dieses Umstandes gesprochen. Mit Berücksichtigung der kaum bemerkbaren Färbung der Lösungen und der fast vollständigen Wiederherstellung der Endablenkungen,

*) *Compt. rend. des travaux de Chimie, 5. année. 1849. p. 101 et 102.*

kann ich wohl sagen, *dass der Verlust der wirksamen Substanz so gering war, dass man ihn wohl annehmen, nicht aber constatiren konnte* *). Ich meine hier natürlicherweise nur diejenigen Producte, die ich zu meinen Versuchen anwendete. Da der Verlust an Substanz in den äussersten Fällen meiner Beobachtungen nur ausserordentlich gering war, so musste er verschwindend klein sein, wenn die Säure nur einfach geschmolzen wurde, ohne dass ein merklicher Gewichtsverlust stattfand, wie es bei dem angeführten Versuche der Fall war. Es hatte sich demnach in der That eine verschiedene, mit der ursprünglichen isomere Säure gebildet, wie diess von Laurent und Gerhardt angegeben worden ist. Dieser Fall der Umwandelung ist von Fremy nicht angeführt worden.

Und in der That, und diess ist sein zweiter Einwurf, erkennt Fremy die Isomerie dieses ersten Productes nicht an. Abgesehen von jeder anderen Betrachtung, zeigt die Veränderung in dem Rotationsvermögen, dass die Modification in den Molekülen selbst vor sich gegangen ist, da ihre unmittelbare Einwirkung auf die Borsäure beträchtlich geringer ist, als wenn dieselbe, bei gleicher Menge, auf die krystallisirte Weinsäure einwirkt.

Von den geschmolzenen Massen, welche von Laurent dargestellt worden waren, hatten einige mehr als ein Aequivalent, und die eine derselben $1^1/_2$ Aequivalent Wasser verloren. Nach Fremy wären diese Producte Gemenge löslicher Tartrelsäure, bei welcher der Verlust = 1 Aequivalent Wasser ist, mit seiner wasserfreien, im ersten Augenblick löslichen Weinsäure. Dieselben lösten sich jedoch im Wasser nicht vollständig auf. Diess rührt nicht davon her, dass sie schon in die ursprünglich krystallisirte Säure übergegangen wären. Denn ihre Wirkung auf die Borsäure war weit schwächer und diess um so mehr, je mehr dieselben durch Schmelzen mit Wasser verloren hatten. Mit der Zeit nehmen sie dennoch eine gleich kräftige Wirkung an.

Ich selbst habe die beiden Zwischensäuren Fremy's nicht studirt.

Während ich mit diesen Untersuchungen beschäftigt war, hat mir Regnault ein Verfahren angegeben, nach welchem die vorliegende Frage, so wie eine grosse Anzahl analoger, mit grosser Genauigkeit und Präcision gelöst werden kann. Ich werde dasselbe später mit Laurent gemeinschaftlich benutzen.

*) *Ann. d. Chim. et de Phys.* XXIX, 350 u. 351.

XLIV.

Ueber die Bestimmung des Ammoniaks und namentlich über die Bestimmung desselben im Tabak.

Von

Th. Schloesing.

(*Annal. de Chim. et de Phys. XXXI, 153.*)

Vor den vor Kurzem veröffentlichten Untersuchungen Boussingault's über die Menge des in dem Harn enthaltenen Ammoniaks *), gab es, so viel mir bekannt, keine Methode, das Ammoniak genau zu bestimmen, wenn es von stickstoffhaltigen Substanzen begleitet ist. Boussingault war der erste, der diese Aufgabe, bei welcher die Analyse einer grossen Anzahl organischer Substanzen, namentlich Düngemittel sich betheiligt findet, vollständig löste. Während Boussingault mit diesen Untersuchungen beschäftigt war, verfolgte ich ähnliche Zwecke bezüglich des Tabaks und gelangte zu demselben Resultate, obgleich ich ein verschiedenes Verfahren anwendete. Die ausführliche Beschreibung dieses letzteren ist der Zweck der folgenden Abhandlung.

Dieselbe zerfällt, je nach der natürlichen Ordnung meiner Untersuchungen, in zwei Theile. Der erstere beschäftigt sich mit der Beschreibung und den bestätigenden Versuchen eines Verfahrens zur Bestimmung des Ammoniaks in den Salzverbindungen. In dem zweiten wende ich das nämliche Verfahren bei dem Tabak an und zeige dabei, dass die Gegenwart stickstoffhaltiger Substanzen auf die Genauigkeit keinen Einfluss hat. Die Resultate einiger Bestimmungen des Ammoniaks in Tabaksblättern zu verschiedenen Zeiten der Gährung dienen als Beleg für die Genauigkeit der Methode.

Erster Theil.

Man weiss, dass das Wasser, trotz seines Bestrebens, Ammoniak begierig aufzusaugen, wenn es mit Ammoniak gesättigt worden ist, es dasselbe an der freien Luft bald wieder verliert.

---

*) d. Journ. LI, p. 281.

Diese Thatsache ist so bekannt, dass ich mich dabei nicht weiter aufhalte. Ich beschränke mich auf die Anführung eines Versuchs, welcher uns zeigt, dass selbst die verdünntesten Lösungen von Ammoniak letzteres entwickeln und dadurch Spuren davon in einer Flüssigkeit nachgewiesen werden können. Man giesst in eine Flasche, welche eine sehr kleine Menge eines Ammoniaksalzes enthält, mit Kalk alkalisch gemachtes Wasser; über die Oberfläche der Flüssigkeit hängt man rothes befeuchtetes Lackmuspapier auf. Wenn das Wasser $^1/_{5000}$ Gewichtsth. Ammoniak enthält, so bläut sich das Papier nach wenig Augenblicken; nach einigen Minuten wird es blau, wenn es $^1/_{100,000}$ Ammoniak enthält; die blaue Färbung tritt noch ein, aber erst nach Verlauf einer Viertelstunde, wenn das Wasser nur $^1/_{250,000}$ Ammoniak enthält.

Da das Ammoniakgas vollständig aus seiner wässerigen Lösung an der freien Luft entweicht, so ist es sicher, dass sich auch Ammoniak allerdings sehr langsam entwickeln wird, wenn man die Lösung unter einer Glocke mit Schwefelsäure zusammenbringt. Nach einer bestimmten Zeit muss die Säure alles Ammoniak absorbirt haben; wenn dieselbe vorher titrirt worden ist, so braucht man nur, um die Menge des Ammoniaks zu erfahren, die überschüssige Säure mit einer titrirten Lösung von Zuckerkalk zu neutralisiren. Ist das Ammoniak in einer Flüssigkeit an eine Säure gebunden vorhanden, so braucht man es nur mit einem fixen Alkali, mit Kalk oder mit Kali auszutreiben.

Die Idee zu dieser Methode ist so ausserordentlich einfach, dass ich in der That erstaunt bin, dass sie nicht schon längst angewendet worden ist, besonders seitdem man die Titrirmethode nach Peligot zur Bestimmung des Ammoniaks anwendet.

Ich versuchte nun, welche Zeit dazu nothwendig sei, um aus einer wässerigen Lösung vollständig alles Gas auszutreiben. Die Dauer der totalen Absorption des Ammoniaks ist von mehreren Umständen abhängig, namentlich von der Menge des zu absorbirenden Ammoniaks, von dem Concentrationsgrade und der Grösse der Oberfläche der Flüssigkeit, von der Temperatur, der Capacität der Glocke, der Disposition der Gefässe im Innern derselben, welche der Circulation der Ammoniakdämpfe mehr oder weniger günstig sein muss.

Damit die Absorption des Ammoniaks so schnell als möglich vor sich gehe, musste ich alle diese verschiedenen Umstände genau untersuchen. Der folgende Apparat scheint mir am geeignetsten zur schnellen Absorption des Ammoniaks zu sein.

Die ammoniakalische Lösung befindet sich in einem flachen Gefässe mit niedrigen Rändern und einem Durchmesser von 10—12 Centimeter. Die gläsernen Krystallisirgefässe eignen sich zu diesem Zwecke besonders gut. Dieses Gefäss ruht auf einem Teller, in dessen Höhlung sich Quecksilber befindet. Ein massiver Glasstab, welchem man von der Lampe die Form eines Dreifusses gegeben hat, befindet sich in der Mitte des Gefässes, welches die ammoniakalische Lösung enthält und trägt das mit Schwefelsäure angefüllte zweite Gefäss. Dieses letztere kann eine Untertasse oder jedes andere flache Gefäss mit niedrigen Rändern sein; es darf nicht über 6—7 Cent. Durchmesser haben. Anstatt der Glocke wende ich einfach ein Becherglas von 12 Centimeter Durchmesser und 6—7 Centimeter Höhe an; ein Ziegelstein, der obenauf gelegt wird, zwingt das Glas, in das Quecksilber zu tauchen, und giebt so dem Apparate Halt.

Mit Hilfe dieses Apparats stellte ich folgende Versuche an. In das erste Gefäss brachte ich ein bekanntes Gewicht eines Ammoniaksalzes in Wasser gelöst. Nachdem ich die mit Säure versehene Untertasse auf den Dreifuss gebracht, setzte ich die Glasglocke darüber und hielt sie auf der einen Seite etwas in die Höhe, um eine mit Kalkmilch gefüllte Pipette zwischen dem Rand der Glocke und dem des ersten Gefässes einführen zu können. Der aus der Pipette ausgehende Strahl war hinreichend, um dieses Alkali mit dem aufgelösten Ammoniaksalz zu mischen. Sobald die Kalkmilch eingegossen war, tauchte ich die Ränder der Glocke in das Quecksilber und legte den Ziegelstein auf den oberen Theil derselben. Nach Verlauf einer bestimmten Zeit unterbrach ich den Versuch und bestimmte mittelst Zuckerkalk die Menge des absorbirten Ammoniaks.

Ich will nicht alle Versuche anführen; ich begnüge mich damit, einige zu erwähnen; aus allen zusammengenommen glaube ich folgende Schlüsse ziehen zu können:

1. Die Menge des während einer gewissen Zeit absorbirten Ammoniaks ist um so grösser, je concentrirter die dasselbe aus-*hauchende* Flüssigkeit ist.

Vers.	Volumen der Ammoniak-lösung.	Ammoniak in Lösung.	Absorbirtes Ammoniak.	Stunden des Versuchs.
I.	25 Kubikc.	0,103 Gr.	0,018 Gr.	1 Stunde.
II.	25 —	0,125 —	0,022 —	1 Stunde.
III.	25 —	0,411 —	0,071 —	1 Stunde.

Man sieht, dass die Quantäten Ammoniak, welche in einer Stunde absorbirt werden in dem Maasse zunehmen, als die Mengen dieser Base, welche in dem nämlichen Volumen Wasser enthalten sind, wachsen. Dieses Resultat war vorauszusehen. Denn die Menge des in einer bestimmten Zeit absorbirten Ammoniaks wächst natürlich mit der Spannung des in der Glocke befindlichen Gases; und dieses wächst wiederum mit dem Grade der Concentration der Lösung.

Die Absorption des Ammoniaks wird demnach befördert, wenn man das Volumen der ammoniakhaltigen Flüssigkeit so viel als möglich reducirt.

2. In dem Maasse als die Absorption vor sich geht, nehmen die in gleichen Zeiten absorbirten Ammoniakmengen ab, denn die Tension des Ammoniaks wird schwächer und schwächer. Die zur vollständigen Absorption des Ammoniaks nöthige Zeit muss daher weit beträchtlicher sein, als es nach den vorstehenden Versuchen zuerst scheinen möchte, bei welchen ungefähr der fünfte Theil in einer Stunde absorbirt worden ist.

3. Wenn das Volumen der ammoniakalischen Lösung 35 Kubikcentimeter nicht überschreitet, so enthält sie, mag auch in ihr viel oder wenig Ammoniak sein, nach Verlauf von 24 Stunden nur noch einige Milligramme.

Vers.	Volumen der ammoniakalisch. Lösung.	Ammoniak in Lösung.	In 24 Stunden absorbirtes Ammoniak.	Rest.
I.	34 Kubikc.	0,369 Gr.	0,363 Gr.	0,006 Gr.
II.	32 —	1,000 —	0,988 —	0,012 —

4. Einige Milligrammen Ammoniak, in 25—35 Kubikcentimetern Wasser gelöst, sind erst nach Verlauf von 24 Stunden von der Säure vollständig absorbirt worden.

Versuch: 12,5 Millig. Ammoniak in 30 Kubikcentimetern Wasser gelöst wurden in einen Absorptionsapparat gebracht. Nach Verlauf von 6 Stunden, wurde die Glocke hinweggenommen und ein befeuchtetes rothes Lackmuspapier hineingebracht. Nach zwanzig Stunden wurde ein neues Papier immer noch, jedoch

nur sehr langsam gebläut; nach vierundzwanzig Stunden blieb das Papier roth.

Daraus folgt, dass wenn eine Quantität Ammoniak, die zwischen 100 Milligr. und 1 Gramm liegt, in einem Volumen Wasser gelöst, das 25 — 35 Kubikc. beträgt, in den oben beschriebenen Absorptionsapparat eingeführt wird, der grösste Theil des Ammoniaks während der ersten Stunde absorbirt wird; nach vierundzwanzig Stunden ist alles absorbirt, bis auf einige Milligr., deren vollständige Absorption neue vierundzwanzig Stunden erfordert. Die Zeit also, die zu einer Ammoniakbestimmung erforderlich ist, beträgt ungefähr achtundvierzig Stunden; sie hängt vielmehr von dem Volumen der ammoniakalischen Lösung als von der Quantität Ammoniak selbst ab.

Nachdem ich durch vorläufige Versuche die Dauer einer Ammoniakbestimmung festgestellt hatte, blieb mir nur noch das beabsichtigte Verfahren zu bestätigen übrig, indem ich dasselbe mit bestimmten Quantitäten verschiedener reiner Ammoniaksalze anwendete.

Ehe ich über diese neuen Versuche berichte, will ich mit wenig Worten anführen, auf welche Weise ich sie angestellt habe.

Die Wassermenge, in welcher das Ammoniaksalz gelöst war, betrug stets zwischen 25 — 35 Kubikcentimeter.

Das Ammoniak wurde bald durch Kali, bald durch Kalk ausgetrieben. Bei Anwendung von Kalk goss ich denselben stets auf das Ammoniaksalz, wie es bei meinen ersten Versuchen geschah; nur war die Pipette nicht ausgezogen, so dass der Zusatz des Kalkes plötzlich geschah und das Ammoniak keine Zeit hatte, sich zu entwickeln. Bei Anwendung von Kali war jedem Verlust vorgebeugt; denn anstatt das Kali in die Lösung zu giessen, brachte ich ein Stückchen davon auf einen sehr kleinen vor der Lampe geblasenen Dreifuss, der in der Mitte der Lösung des Ammoniaksalzes stand. Durch die Feuchtigkeit zerging dasselbe sehr bald; es konnte aber erst auf das Ammoniaksalz einwirken, nachdem jeder Ausweg abgesperrt war.

Ehe ich einen jeden Versuch als beendigt ansah, brachte ich stets unter die Glocke etwas befeuchtetes rothes Lackmuspapier, um mich zu überzeugen, dass die Absorption des Ammoniaks durch die Säure beendigt sei.

Wenn endlich bei der Neutralisation der Säure durch den Zuckerkalk der Neutralitätspunkt überschritten worden war, so brachte ich mit Hülfe einer Lösung von Schwefelsäure, die zehnmal verdünnter war, als die zur Absorption benutzte, die erforderliche Färbung hervor.

Bestätigende Versuche.

I. Schwefelsaures Ammoniak, aus dem käuflichen Salze durch zweimaliges Umkrystallisiren gereinigt, und darauf vier und zwanzig Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet. 0,621 Gr. Salz, der Berechnung nach 160 Milligramme Ammoniak enthaltend; das Ammoniak wurde durch Kalk ausgetrieben; der Versuch dauerte acht und vierzig Stunden.

Schwefelsäure 17,09 Kubikc.
(Gehalt: 25 Gr. Säure im Liter.)
Zuckerkalk 1,42 Kubikc.
(Gehalt: 68 Kubikc. auf 100 Kubikc. Säure.)
Schwefelsäure, zehnfach verdünnt 0,78 Kubikc.
(Gehalt: 2,5 Gr. Säure im Liter.)

Daraus folgt:

Gefundenes Ammoniak 160,3 Milligramme.

II. Dasselbe Salz. 0,868 Gr. enthaltend 223,58 Milligramme Ammoniak; das Ammoniak wurde durch Kalk ausgetrieben. Der Versuch dauerte acht und vierzig Stunden.

Schwefelsäure	24,98 Kubikc.
Zuckerkalk	2,70 „
Säure, zehnfach verdünnt	0,10 „

Daraus folgt

Gefundenes Ammoniak 223,46 Milligramme.

III. Neutrales oxalsaures Ammoniak, durch Umkrystallisiren des käuflichen Salzes erhalten und vier und zwanzig Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet.

0,541 Gr. Salz, der Theorie nach 129,5 Milligr. Ammoniak enthaltend, wurden durch Kalk zersetzt. Der Versuch dauerte acht und vierzig Stunden:

Schwefelsäure	17,00 Kubikc.
Zuckerkalk	3,30 „
Säure, zehnfach verdünnt	0,10 „

Daraus folgt:

Gefundenes Ammoniak 129,23 Milligr.

IV. Zweifach äpfelsaures Ammoniak (aus Tabak dargestellt):

$$C_8H_4O_8, NH_4O, HO$$

rein und weiss und vier und zwanzig Stunden lang über Schwefelsäure getrocknet.

Bei meinem ersten Versuche wurde das Ammoniak durch Kalk ausgetrieben; die Masse erstarrte nach einiger Zeit zu einer weissen Gallerte. Durch diesen halbfesten Zustand wurde jedenfalls die Entwickelung von Ammoniakgas verhindert, denn nach acht und vierzig Stunden fand ich nur 149 Milligramme anstatt 153.

Bei einem andern Versuche wurde das Ammoniak durch Kali ausgetrieben. Die Lösung blieb hell, und das Ammoniak war nach Verlauf von acht und vierzig Stunden vollständig absorbirt worden.

1,0615 Gr. Salz, nach der Theorie 119,5 Milligramme Ammoniak enthaltend.

Schwefelsäure	14,01	Kubikc.
Zuckerkalk	1,89	„
Säure, zehnfach verdünnt	0,22	„

Daraus folgt:

Gefundenes Ammoniak 119,6 Milligramme.

In den folgenden Versuchen wendete ich, anstatt die Schwefelsäure mit einer Bürette zu messen, zur Absorption des Ammoniaks ein bekanntes Gewicht einer Säure an, deren Stärke vorher durch die Analyse ermittelt worden war.

Stärke der neuen Säure.

I. 1,14045 Gr. saure Flüssigkeit gaben 3,206 Gr. schwefelsauren Baryt; daraus geht hervor, dass zehn Gramme der sauren Flüssigkeit 0,9641 Gr. Säure enthalten.

II. 17,7185 Gr. saure Flüssigkeit gaben 4,9895 Gr. schwefelsauren Baryt, entsprechend 10 Gr. saure Flüssigkeit, welche 0,9657 Gr. Säure enthalten.

Im Mittel: 10 Gr. saure Flüssigkeit enthalten 0,9649 Gr. Säure. Der angewandte Zuckerkalk hatte einen solchen Gehalt, dass 10 Kubikcent. 207,3 Milligramme Säure sättigten.

V. Oxalsaures Ammoniak (dasselbe, wie bei dem Versuch III.).

1,7315 Gr. Salz, enthaltend 414,58 Milligramme Ammoniak, wurden durch Kali zerlegt. Der Versuch dauerte acht und vierzig Stunden:

Schwefelsäure	12,0785	Gr.
Zuckerkalk	9,26	Kubikc.
Sehr verdünnte Säure	0,29	„

(Dieselbe wie bei den vorhergehenden Versuchen.)

Daraus folgt:

Gefundenes Ammoniak 414,5 Milligramme.

VI. 1,63225 Gr. desselben Salzes, enthaltend der Theorie nach 0,39082 Gr. Ammoniak, wurden durch Kali zersetzt; der Versuch dauerte acht und vierzig Stunden:

Schwefelsäure	11,360	Gr.
Zuckerkalk	8,56	Kubikc.
Verdünnte Säure	0,18	„

Daraus folgt:

Gefundenes Ammoniak 0,39063.

VII. 1,8675 Gr. desselben Salzes, enthaltend der Berechnung nach 447,15 Milligr. Ammoniak, wurden durch Kali zerlegt. Der Versuch währte acht und vierzig Stunden:

Schwefelsäure	12,964	Gr.
Zuckerkalk	9,715	Kubikc.
Verdünnte Säure	0,50	„

Daraus folgt:

Gefundenes Ammoniak 446,57 Milligramme.

VIII. 2,112 Gr. derselben Salze, der Theorie nach 505,7 Milligramme Ammoniak enthaltend:

Schwefelsäure	14,9185	Gr.
Zuckerkalk	12,18	Kubikc.
Verdünnte Säure	0,30	„

Daraus folgt:

Gefundenes Ammoniak 504,9 Milligramme.

Alle diese Versuche zeigen deutlich die Genauigkeit der vorgeschlagenen Methode, wenn dieselbe auf reine und lösliche Ammoniaksalze angewendet wird.

Was die unlöslichen Ammoniaksalze anbelangt, so habe ich von ihnen nur dasjenige untersucht, das am häufigsten vorkommt, nämlich die phosphorsaure Ammoniak-Talkerde. Das Ammoniak desselben lässt sich eben so leicht wie das eines löslichen Salzes bestimmen, wenn man folgendermaassen verfährt. Da durch den krystallinischen Zustand dieser Verbindung der Kalk unvollständig einwirken könnte, so muss dieselbe in Schwefelsäure gelöst werden; diese Säure ist der zum Auflösen der phosphorsauren Salze gewöhnlich angewendeten Chlorwasserstoffsäure vorzuziehen, da das Chlorkalium, wie wir später sehen werden, die Ammoniakentwickelung verzögert. Wenn das phosphorsaure Salz in

beträchtlicher Menge vorhanden ist, so muss man seine Lösung mit einer unwirksamen Masse, z. B. mit durch Wasser ausgezogenem Tabakpulver mengen. Denn wenn man den Kalk einfach in die saure Lösung der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde giesst, so bilden sich an den Stellen, die das Alkali berührt, dicke Massen, welche einzelne Theile der phosphorsauren Ammoniak-Talkerde der Zersetzung entziehen. Wenn das Salz mit einem pulverförmigen Körper gemengt ist, so verhält es sich anders und der Kalk dringt überall durch.

Ungeachtet dieser Vorsichtsmaassregel geht die Ammoniakentwickelung weit langsamer als in den gewöhnlichen Fällen vor sich, so bedurfte es z. B. eines Zeitraums von zwei und siebenzig Stunden, um das in 1,500 Gr. phosphorsaurer Ammoniak-Talkerde enthaltene Ammoniak zu absorbiren.

Wenn übrigens die phosphorsaure Ammoniak - Talkerde in einer organischen Substanz enthalten ist, so ist sie diess stets in kleiner Quantität und so fein zertheilt, dass sie vollkommen durch den Kalk zersetzt wird, ohne dass es nothwendig wäre, sie vorher in einer Säure zu lösen.

Um das bisher Gesagte zu vervollständigen, suchte ich zu erfahren, ob die Gegenwart gewisser Substanzen, welche die Fähigkeit haben, sich mit Ammoniak zu verbinden, nicht die Entwickelung des Ammoniaks, nachdem dasselbe durch ein Alkali frei gemacht ist, verzögerten, oder selbst vielleicht verhinderten. Von diesem Gesichtspunkte aus habe ich den Einfluss des Chlorcalciums, des schwefelsauren Kupferoxyds und Nickeloxyduls, des salpetersauren Silberoxydes und Quecksilberchlorides geprüft.

Chlorcalcium. Ein Ammoniaksalz, das 210 Milligramme Ammoniak enthielt, wurde mit 2 Gr. in 35 Kubikcent. Wasser gelösten Chlorcalcium gemengt und das Ammoniak durch Kalkmilch ausgetrieben. Nach acht und vierzig Stunden katte die Schwefelsäure nur 206,4 Milligr. Ammoniak absorbirt; der Verlust betrug 6 Milligramme. Rothes Lackmuspapier wurde nach beendetem Versuche schnell gebläut. Das Chlorcalcium verzögerte

Ammoniakentwickelung, ohne sie jedoch zu verhindern.
von der Gegenwart dieser Verbindung überzeugt ist,
wohl, sie durch eine hinreichende Quantität oxalsauren
setzen und das Ammoniak durch Kali auszutreiben.

Schwefelsaures Kupferoxyd und Nickeloxydul. Ich kann nicht genau angeben, ob diese beiden Salze, oder vielmehr ihre Oxyde die Verzögerung in der Ammoniakentwickelung bewirken. Bei einem ersten Versuche operirte ich mit einer Lösung, die 210,4 Milligramme Ammoniak und 1 Grm. schwefelsaures Kupferoxyd enthielt. Nach Verlauf von 48 Stunden hatte die Säure 208,7 Milligramme Ammoniak absorbirt. Bei einem zweiten Versuche enthielt die Auflösung 1 Grm. schwefelsaures Nickeloxyd und 213,4 Milligramme Ammoniak, von welchem 212,2 Milligramme absorbirt wurden. Ich habe also 1,7 Milligramme bei dem ersten, 1,2 Milligramme bei dem zweiten Versuche verloren. Das Volumen jeder Lösung betrug aber 45 Kubikcent., so dass der Verlust auch eben so gut dem zu grossen Volumen zugeschrieben werden kann, als der Gegenwart des Kupferoxydes und Nickeloxyduls.

Salpetersaures Silberoxyd und Quecksilberchlorid. Beide Verbindungen verzögern die Ammoniakentwickelung nicht mehr als die beiden vorhergehenden; man muss aber dabei eine unerlässliche Vorsichtsmaassregel anwenden. Das Silberoxyd bildet mit dem Ammoniak eine Verbindung, welche letztere Base zurückhält; setzt man zu einem Gemenge von Quecksilberchlorid und einem Ammoniaksalz ein Alkali, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der ebenfalls Ammoniak enthält. Die Bildung beider Verbindungen ist zu vermeiden, wenn man zu dem zur Zersetzung bestimmten Kali eine hinreichende Menge Schwefelkalium setzt, um alles Silber oder Quecksilber zu fällen.

Ich habe diese Untersuchungen nicht weiter fortgesetzt, da ich das mir vorgesteckte Ziel, nämlich die Bestimmung des Ammoniaks im Tabak nicht aus den Augen verlieren wollte. Ungeachtet der Unvollständigkeit dieses ersten Theiles meiner Arbeit glaube ich daraus den Schluss ziehen zu können, dass das angewendete Verfahren zur Ammoniakbestimmung in den meisten Fällen Anwendung finden kann, wenn es sich darum handelt, das Alkali in einem dieser Salze zu bestimmen. Das einzig Unangenehme dieser Bestimmung ist die beträchtliche Zeit, die zu derselben erforderlich ist. Man muss aber wohl unterscheiden zwischen der Dauer eines Versuches, und der Zeit, die der Chemiker darauf zu verwenden hat. Und diese Zeit ist es,

Wenn wir die geringen Quantitäten von Thonerde und Talkerde als unwesentlich vernachlässigen, so finden wir den Sauerstoff in den drei anderen Bestandtheilen in dem Verhältnisse von 6, 2 und 3; dieses Mineral ist demnach ein wasserhaltiges Kalksilicat von der Formel

$$2(CaO, SiO_3) + 3HO.$$

Die Analyse gab einen geringen Ueberschuss von Kalk, einen Verlust von Kieselerde und Wasser; der letztere Verlust ist jedenfalls durch theilweise Verwitterung des Minerals entstanden, da der Gurolit ausserordentlich leicht Wasser abgiebt.

11,201 Gr. im Wasserbade getrocknetes Mineral verloren 0,495 Gr., entsprechend 4,42 p. C. Diess entspricht einem Aequivalent Wasser; die Theorie verlangt 5,1 p. C. Der bei 100° getrocknete Gurolit lässt sich demnach betrachten als zusammengesetzt nach der Formel

$$2(CaO, SiO_3) + 2HO,$$

oder einfacher als neutrales Kalksilicat mit einem Aequiv. Wasser.

In Bezug auf seine chemische Constitution steht dieses neue Mineral in einer einfachen Beziehung zu drei anderen Kalksilicaten, von welchen man das eine als Hydrat, die beiden anderen wasserfrei kennt:

Wollastonit (Tafelspath) $3CaO, 2SiO_3$.
Kalk-Trisilicat von Gjellebäck CaO, SiO_3.
Gurolit $2(CaO, SiO_3) + 3HO$.
Dysclasit (Okenit) $3CaO, 4SiO_3 + 6HO$.

In dem Gurolit haben wir also dieselbe Verbindung der Kieselerde mit dem Kalk wie in dem Mineral von Gjellebäck; letztres ist wasserfrei, während in dem ersteren zwei Aequivalente des Silicates mit drei Aequivalenten Wasser verbunden sind. Die Beziehung des Dysclasits zum Gurolit liegt weit näher; denn wenn wir die Formel des Gurolits verdoppeln, so finden wir nur eine Differenz von einem Aequivalent Kalk. Dem Dysclasit näherte sich ferner der Gurolit durch mehrere seiner physikalischen Eigenschaften, namentlich durch dieselbe Zähigkeit und Schwierigkeit des Pulvers. Dadurch aber, dass der Gurolit nicht in Tafeln, sondern in Nadeln krystallisirt und ausserordentlich leicht sein Wasser abgiebt, unterscheidet sich derselbe vollständig von dem Dysclasit.

XLVI.

Untersuchungen über das Stibmethyl und seine Verbindungen.

Von

Hs. Landolt.

Erste Abhandlung.

(Aus Nr. 61 der Mittheilungen der Naturforschenden Gesellschaft in Zürich. Vom Verf. mitgetheilt.)

Herr Prof. Löwig veranlasste mich, unter seiner Leitung eine Untersuchung über das Stibmethyl vorzunehmen, deren wichtigste Ergebnisse ich in Folgendem mittheile. Es soll jedoch dieses nur als eine vorläufige Notiz betrachtet werden, und ich behalte mir vor, später die analytischen Resultate sowohl, wie die genauern Angaben zu veröffentlichen.

Zur Darstellung des Stibmethyls wurde derselbe Apparat, dessen sich die Hrn. Prof. Löwig und Schweizer bei der Darstellung des Stibäthyls bedient hatten, angewandt. Reines wasserfreies Jodmethyl, durch gemeinschaftliche Einwirkung von Jod und Phosphor auf Holzgeist erhalten, wurde mit einem Gemenge von Antimonkalium und Quarzsand in einem kleinen Kolben der Destillation unterworfen. In der Regel trat sogleich eine heftige Reaction ein, unter welcher das überschüssige Jodmethyl sich verflüchtigte; hierauf wurde durch allmähliches Erhitzen das Stibmethyl überdestillirt.

In den physikalischen Charakteren kommt das Stibmethyl mit dem Stibäthyl vollkommen überein. Es stellt eine farblose schwere Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch dar, welche in Wasser unlöslich ist, und sich in Weingeist schwer, aber leicht in Aether löst. An der Luft entwickelt es dicke weisse Dämpfe, entzündet sich, und verbrennt dann mit weisser Flamme unter Abscheidung von metallischem Antimon.

Die Verbindungsreihe des Stibmethyls ist ebenfalls entsprechend der des Stibäthyls. Es vereinigt sich mit 2 At. Sauerstoff

zu einer Basis, welche 2 At. Säure sättigt, und ebenso giebt es die correspondirenden Verbindungen mit S_2, Chl_2, Br_2, Jd_2 etc. Auch die Eigenschaften dieser Verbindungen sind im Wesentlichen nicht abweichend von den Eigenschaften der entsprechenden Stibäthylverbindungen.

Sammelt man bei der Darstellung des Stibmethyls das Jodmethyl, welches zuerst übergeht, und das Stibmethyl, das bei höherer Temperatur entweicht, gemeinschaftlich in einem Gefässe, so bemerkt man ein schwaches Aufkochen, und nach kurzer Zeit ist das flüssige Gemenge in eine vollkommen weisse krystallinische Masse umgewandelt.

In ihrer Abhandlung über das Stibäthyl geben die Hrn. Prof. Löwig und Schweizer an, dass in den ersten Portionen, welche bei der Darstellung des Stibäthyls übergeben, sich öfters Krystalle bilden, welche sie als Jodstibäthyl betrachteten; sie erhielten aber zu wenig, um analytische Untersuchungen damit vornehmen zu können. Eine Untersuchung dieser Krystalle erhalten beim Stibmethyl, zeigte, dass dieselben nicht zu der Stibmethylreihe gehören, sondern der Formel $St\,Me_4 + Jd$ entsprechen. Man erhält diese Krystalle sehr leicht, wenn man in Stibmethyl reines Jodmethyl eintröpfelt; andere Producte werden dabei nicht gebildet. In dieser Hinsicht also schliesst sich das Stibmethyl, und jedenfalls auch das Stibäthyl ganz dem Ammoniak an, denn es unterliegt keinem Zweifel, dass die Krystalle, welche die Hrn. Prof. Löwig und Schweizer in ihrer Abhandlung erwähnen, gleichfalls der Formel $St\,Ae_4 + Jd$ entsprechen, und in der That bringt man zu Stibäthyl Jodäthyl, so kann man die gleichen Krystalle hervorrufen. Ferner können auch in diesen Verbindungen das Aethyl und Methyl sich gegenseitig vertreten; so wurden z. B. durch Eintröpfeln von Jodmethyl im Stibäthyl Krystalle erhalten, welche der Formel $St\,Ae_3\,Me + Jd$ entsprechen. — Ich werde später die Verbindungen beschreiben, welche mit der Stibäthylreihe übereinkommen, und in Folgendem nur diejenigen erwähnen, welche dem Ammonium entsprechend zusammengesetzt sind.

Die Untersuchungen über diese Reihe haben als wichtigstes Resultat ergeben, dass eine Verbindung bestehend aus: $(St\,Me_4)\,O$ *isolirt erhalten* werden kann, wodurch die Ammoniumtheorie

selbst eine vollkommne Bestätigung erhält. Die Verbindung $StMe_4$ nenne ich entsprechend dem Ammonium *Stibmethylium*.

Stibmethyliumoxyd. $(StMe_4)$ O

Um diese Basis zu erhalten, setzt man zu der wässerigen Lösung der entsprechenden Jodverbindung $(StMe_4)$ Jd so lange frisch gefälltes Silberoxyd, bis kein Jodsilber mehr gebildet wird. In der Auflösung befindet sich die genannte Basis, und verdunstet man die Lösung neben Schwefelsäure unter der Luftpumpe, so bleibt eine weisse krystallinische Masse zurück, welche in Beziehung auf alkalische Charaktere mit dem Kalihydrat vollständig übereinstimmt. Zwischen den Fingern bemerkt man dasselbe schlüpfrige Gefühl wie beim Kalihydrat; der Körper ist ungemein ätzend, in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich, aber unlöslich in Aether. Verdunstet man die Lösung bei Zutritt der Luft, so zieht sie Kohlensäure an, braust dann stark auf mit Säuren, und setzt man zu dem kohlensauren Salz Kalkwasser, so fällt kohlensaurer Kalk nieder, und in der Auflösung befindet sich wiederum die reine Basis. Hält man über die Auflösung einen mit Salzsäure angefeuchteten Glasstab, so bemerkt man weisse Dämpfe, aber dennoch ist die Basis nur wenig flüchtig, denn selbst beim Abdampfen der Lösung auf dem Wasserbade bleibt sie fast in der ganzen Quantität wieder zurück. Erhitzt man die Verbindung schnell in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre, so entwickeln sich Dämpfe, die sich an der Luft unter Abscheidung von metallischem Antimon entzünden; bei vorsichtiger Erhitzung verflüchtigt sich jedoch die trockene Basis ohne Zersetzung. Die wässerige Lösung hat einen laugenartigen Geruch und Geschmack, rothes Lakmuspapier bläut sie momentan. Ammoniak wird durch dieselbe sogleich schon in der Kälte ausgeschieden, und selbst Baryt scheidet die Basis aus der Jodverbindung nicht aus. Kalk und Bleioxyd werden durch das Stibmethyliumoxyd sogleich gefällt; in der Lösung eines Zinkoxydsalzes entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich im Ueberschuss des Fällungsmittels wieder löst. Aus Kupfersalzen wird Kupferoxydhydrat gefällt, welches nicht mehr löslich ist im Ueberschuss; Quecksilberoxydulsalze werden schwarz, Quecksilberoxydsalze gelb präcipitirt; in Silberoxydsalzen entsteht ein braunschwarzer, im Ueberschuss des

Fällungsmittels unlöslicher Niederschlag. Mit Platinchlorid giebt die Lösung wie das Kali einen gelben Niederschlag. Kocht man die concentrirte wässerige Lösung des Stibmethyliumoxyds mit Schwefel, so erhält man eine gelb gefärbte Flüssigkeit, und vermischt man dieselbe mit einer verdünnten Säure, so scheidet sich Schwefelmilch aus, unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Ueberhaupt kommt dieser Körper so sehr mit dem Kali überein, dass man ihn bei bloss qualitativen Prüfungen sicher dafür halten würde.

Das Stibmethyliumoxyd bildet mit den Säuren neutrale und saure Salze, welche, soweit die Beobachtungen reichen, ganz mit den Kalisalzen übereinkommen, und auch mit denselben isomorph sind. Man erhält dieselben theils direct, theils durch doppelte Wahlverwandtschaft.

Saures schwefelsaures Stibmethyliumoxyd.

Setzt man zu einer Lösung der Jodverbindung $(StMe_4)$ Jd so lange eine kochende Auflösung von schwefelsaurem Silberoxyd, als noch ein Niederschlag von Jodsilber erfolgt, und verdunstet man das Filtrat auf dem Wasserbade, so erhält man das Salz in schönen quadratischen Tafeln mit abgestumpften Ecken. Die Krystalle sind sehr hart, in Wasser leicht und auch ziemlich leicht in Weingeist löslich. Sie schmecken scharf sauer und hinterher bitter. Die Formel des Salzes ist:

$$(StMe_4)O, HO + 2SO_3$$

Sättigt man die concentrirte Lösung des sauren Salzes mit Stibmethyliumoxyd, so verschwindet die saure Reaction vollständig, und vermischt man nun die wässerige Lösung mit ätherhaltigem Weingeist, so scheidet sich das neutrale Salz in Oeltropfen aus, welche nach einiger Zeit an der Luft fest werden. Es bildet vierseitige Prismen, und ist demnach isomorph mit dem schwefelsauren Kali.

Salpetersaures Stibmethyliumoxyd.

Diese Verbindung wird auf gleiche Weise wie das schwefelsaure Salz durch Anwendung von salpetersaurem Silberoxyd erhalten. Es ist ein in Wasser leicht lösliches, herb und zugleich bitter schmeckendes Salz, das in kleinen Nadeln krystallisirt und beim Erhitzen verpufft.

Saures kohlensaures Stibmethyliumoxyd

wird erhalten, wenn die wässerige Lösung der Basis vollständig mit kohlensaurem Gas gesättigt wird. Es krystallisirt in kleinen sternförmig gruppirten Nadeln, ist in Wasser leicht löslich, schmeckt schwach alkalisch bitter, und giebt mit neutralen Bittererdesalzen keinen Niederschlag.

Jodstibmethylium. $(StMe_4)$ Jd

Dieses bildet sich, wie schon gesagt, immer, wenn Stibmethyl mit Jodmethyl in Berührung kommt. Die erhaltene weisse krystallinische Salzmasse wird zwischen Papier getrocknet, und hierauf aus Wasser oder Weingeist umkrystallisirt. Diese Verbindung krystallisirt in sehr schönen sechsseitigen Tafeln, und ist in Wasser und Weingeist leicht, in Aether jedoch schwer löslich. Der Geschmack ist salzig, hinterher bitter. In einer unten zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, entwickelt das Jodstibmethylium Dämpfe, die sich an der Luft von selbst entzünden, zugleich wird antimonige Säure abgeschieden. Aus der wässerigen Lösung kann durch Silbersalze das Jod ausgefällt werden; mit Sublimatlösung versetzt, giebt sie einen Niederschlag von Jodquecksilber, unter Bildung von Chlorstibmethylium. Durch Säuren wird Jod ausgeschieden.

Chlorstibmethylium $(StMe_4)$ Chl

erhält man durch Abdampfen der Jodverbindung mit concentrirter Salzsäure, oder durch Zersetzung derselben mit Sublimatlösung, am besten jedoch, wenn eine Lösung des reinen Oxyds mit Salzsäure gesättigt wird. Nach dem Abdampfen resultiren weisse Krystalle, welche in Wasser leicht löslich, in Weingeist schwerer und in Aether ganz unlöslich sind, einen bittern Geschmack besitzen und sich im Uebrigen entsprechend der Jodverbindung verhalten.

XLVII.
Ueber das Apiin.

Von

Dr. *A. von Planta* und *W. Wallace.*

(Phil. Magaz. March. 1851. p. 212.)

Das Apiin wurde von H. Braconnot*) entdeckt. Er fand es, als er Petersilie mit Wasser destillirte, um ein ätherisches Oel zu erhalten, das die frische Petersilie zum Küchengebrauche ersetzen sollte. Braconnot beschrieb die Reactionen und characteristischen Eigenschaften des Apiins, von welchen die meisten mit den in der folgenden Abhandlung erwähnten übereinstimmen; andere dagegen weichen bedeutend ab, was daher kommen mag, dass Braconnot's Substanz nicht vollkommen rein war.

Die im Folgenden enthaltenen Untersuchungen wurden in der Absicht angestellt, die Eigenschaften, Reactionen und Zersetzungen des Apiins festzustellen, und seine Zusammensetzung und sein Aequivalent zu ermitteln.

I. *Darstellung.*

Die Blätter der gemeinen Petersilie (*Apium petroselinum*) wurden mit siedendem Wasser ausgezogen und der Auszug im Wasserbade fast bis zur Trockniss abgedampft. Die ausgezogenen Blätter wurden so lange mit kaltem Wasser gewaschen, als beim Verdampfen der Flüssigkeit noch ein Rückstand blieb. Die zurückbleibende flockige Masse wurde darauf bei gelinder Temperatur vollständig getrocknet. Vierzig Pfund Petersilienblätter gaben ungefähr vier Unzen des rohen Productes. In diesem Zustande bildet es ein grobes Pulver von dunkelgrüner Farbe, das ungefähr zwei Drittel seines Gewichts an reinem Apiin enthält, das letzte Drittel besteht aus unorganischer Substanz, Chlorophyll, einem wachsartigen Körper und vielleicht auch aus kleinen Quantitäten anderer organischer Körper.

Das folgende Reinigungsverfahren erwies sich nach zahlreichen und oft vergeblichen Versuchen als das beste.

---

*) *Annales de Chimie et de Phys. IX. p. 250.*

Die rohe Substanz ward fein gepulvert, unter fortwährendem Sieden in Alkohol von 75 p. C. gelöst und die Lösung siedend heiss filtrirt; dadurch blieben fast sämmtliche unorganische Bestandtheile auf dem Filter zurück. Die Lösung ist von dunkelgrüner Farbe und gelatinirt beim Erkalten mit grosser Leichtigkeit. Die entstandene Gallerte war nicht zitternd wie thierische Gallerte, sondern sie liess sich mit einem stumpfen Messer ohne Nachgeben schneiden. Braconnot beschreibt sie als der Pektinsäure ähnlich.

Die Lösung wurde darauf in ein weites Gefäss gebracht, das mit einem Destillirapparate in Verbindung stand, und der Alkohol von der Lösung abdestillirt, bis der Siedepunkt des Rückstandes höher als der des Wassers war. Beim Abdampfen der Lösung wurde das Apiin als ein weisses flockiges Pulver erhalten. Dasselbe wurde mit siedendem Alkohol gewaschen und durch ein baumwollenes Filter gegossen. Die durchlaufende Flüssigkeit enthielt fast alle Unreinigkeiten, so wie eine grosse Menge von Apiin; der grösste Theil desselben war aber auf dem Filter zurückgeblieben, da das Apiin durch fortgesetztes Sieden in Alkohol löslich ist. Der Rückstand auf dem Filter wurde ausgepresst, um so viel als möglich alle Unreinigkeiten zu entfernen, der Rückstand mit neuem Alkohol befeuchtet abermals ausgepresst und dasselbe drei bis vier Mal wiederholt. Das zuletzt übrigbleibende möglichst stark ausgepresste Pulver wurde in eine Flasche gebracht und mit kleinen Mengen Aether gekocht, bis das Apiin *vollkommen farblos* zurückblieb. Das Apiin wurde nun auf Filtern gesammelt und zuerst unter der Luftpumpe über Schwefelsäure, und zuletzt im Wasserbade getrocknet.

II. Allgemeine Eigenschaften.

Nach dem eben beschriebenen Verfahren dargestelltes Apiin erscheint als leichtes flockiges, fast farbloses Pulver mit einem Stich ins Gelbgrüne, der wahrscheinlich von einer anhängenden Spur von Chlorophyll herrührt. Es ist ohne Geruch und ohne Geschmack. Zwischen den Fingern ist es unfühlbar; die Structur seiner Theilchen ist amorph und ohne Spuren von Organisation. Wässrige oder alkoholische Lösungen von Apiin sind ohne Wirkung auf Reagenspapiere und sind nur wenig klebend. Durch

viele seinen Eigenschaften nähert sich das Apiin dem Pektin; durch andere wesentlichere unterscheidet es sich aber vollkommen von demselben. Das Apiin scheint den Umbelliferen eigenthümlich zu sein. Braconnot fand kleine Quantitäten desselben im Selleri und im Körbel. — Ehe wir näher die Eigenschaften des Apiins betrachten, wollen wir seine Zusammensetzung anführen.

III. *Zusammensetzung.*

Zu den drei nachstehenden Analysen war jede Probe besonders und nach einer etwas verschiedenen Methode dargestellt worden. Das zur dritten Analyse verwendete war genau nach dem eben beschriebenen Verfahren erhalten worden. Das zu allen Analysen verwendete Apiin erschien gleich rein und es ist keiner der drei Analysen ein Vorzug zu geben.

Die unorganischen Bestandtheile dieser drei Präparate betrugen 0,36; 0,62 und 0,15 p. C. Bei jeder Analyse wurde die Aschenquantität von dem Gewichte abgezogen.

1)	0,3308 Gr.	gaben	0,1665 Gr. Wasser	u.	0,6705 Gr. Kohlensäure.
2)	0,2855 „	„	0,1410 „	„	0,5764 „ „
3)	0,3325 „	„	0,1673 „	„	0,6650 „ „

Diese Zahlen führen zu folgender Zusammensetzung:

	I.	II.	III.	Im Mittel
Kohlenstoff	55,25	55,05	54,55	54,95
Wasserstoff	5,59	5,49	5,60	5,56
Sauerstoff	39,16	39,46	39,85	39,49
	100,00	100,00	100,00	100,00

Apiin, das in Aetzkali gelöst, aus dieser Lösung durch eine Säure gefällt worden war und in seinen Eigenschaften nicht verändert erschien, gab bei der Analyse folgende Zahlen:

4) 0,214 Gr. gaben 0,1105 Gr. Wasser und 0,4305 Gr. Kohlensäure; also in 100 Theilen:

Kohlenstoff	54,87
Wasserstoff	5,74
Sauerstoff	39,39
	100,00

Alle in dieser Abhandlung angeführten Analysen wurden mit chromsaurem Bleioxyd ausgeführt; bei hohem Kohlenstoffgehalt wurde gegen das Ende der Verbrennung Sauerstoffgas durch die Röhre geleitet.

IV. Aequivalentzahl.

Da das Apiin weder Salze bildet noch constante Verbindungen mit Basen oder Säuren eingeht, so lässt sich das Aequivalent dieses Körpers mit Sicherheit nicht bestimmen. Die unter gewissen Umständen mit Bleioxyd erhaltene Verbindung ist zu unregelmässig, um daraus einen Schluss auf das Aequivalent des Apiins ziehen zu können. Wir waren deshalb genöthigt, zu den Zersetzungsproducten des Apiins unter dem Einflusse der Säuren und anderer Agentien unsere Zuflucht zu nehmen; die entstehenden Zersetzungsproducte verhalten sich aber ähnlich dem Apiin und das hier gegebene Atomgewicht kann nur als ein willkürliches, nicht aber als das wirkliche betrachtet werden.

Wir zogen es vor, für die Kohlenstoffatome die Zahl 24 anzunehmen, um das Aequivalent des Apiins dem des Pektins, Gummi's, der Stärke des Zuckers und ähnlicher Substanzen entsprechend zu machen.

Mittel aus vier Analysen:

Kohlenstoff	54,93 — 6 = 916	oder 92	oder 24,0	oder 24	Aeq.
Wasserstoff	5,60 — 1 = 560	oder 56	oder 14,6	oder 14	„
Sauerstoff	39,47 — 8 = 493	oder 50	oder 13,0	oder 13	„

Das Apiin gehört also nicht unter die Kohlenhydrate wie Gummi, Zucker, Stärke; verschieden von dem Pektin, hat das Apiin mehr Wasserstoff- als Sauerstoffaequivalente. Braconnot hat das Apiin nicht analysirt, er hat aber die Ansicht ausgesprochen, dass es hinsichtlich seiner Zusammensetzung zwischen der Reihe der Gummiarten und den Harzen stehen möchte, eine Ansicht, welche durch unsere Analysen unterstützt wird. Die Formel

$$C_{24}H_{14}O_{13}$$

stimmte mit diesen Analysen überein.

			Gefunden			
			I.	II.	III.	IV.
24 Kohlenstoff	144	54,96	55,25	55,05	54,55	54,87
14 Wasserstoff	14	5,34	5,59	5,49	5,60	5,74
13 Sauerstoff	104	39,70	39,16	39,46	39,85	39,39
		100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

V. Die Löslichkeit und das Gelatiniren.

Die characteristische Eigenschaft des Apiins besteht darin, dass eine heisse Lösung desselben beim Erkalten gelatinirt;

seine Löslichkeit in Wasser und anderen Flüssigkeiten ist ein so wichtiger Gegenstand, dass wir diesen Punkt der sorgfältigsten Untersuchung unterwarfen.

1. Löslichkeit in kaltem Wasser. Es wurde Apiin in siedendem destillirten Wasser gelöst, die Lösung bis auf ungefähr 16° erkalten gelassen und dann filtrirt. 98 Gramme des Filtrats wurden in einer Platinschale verdampft und der Rückstand im Wasserbade getrocknet und von den zurückbleibenden 0,012 Gr. die Asche abgezogen. Daraus folgt, dass 100 Theile Wasser bei 16° 0,0122 Th. Apiin lösen; ein Theil Apiin löst sich demnach bei 16° in der 8500fachen Menge Wasser.

2. Löslichkeit in siedendem Wasser. Das Apiin ist in siedendem Wasser leicht löslich. Genau die Quantität der bei 100° aufgelösten Substanz, so wie der Siedepunkt der gesättigten Lösung ist nicht bestimmt worden. Die Leichtigkeit, mit der die Lösung gelatinirt, macht die genaue Bestimmung dieses Siedepunktes unmöglich. Die heisse Lösung ist nicht klebend.

Beim Erkalten bildet die Lösung eine steife, nicht zähe Gallerte. Die Gallerte von unreinem Apiin hat ein etwas fettiges Ansehen, was von der Gegenwart einer eigenthümlichen fetten Substanz herrührt, die nicht weiter untersucht worden ist. Diese Gallerte ist von dunkelgrüner Farbe, welche durch etwas darin enthaltenes Chlorophyll hervorgebracht wird. Reines Apiin giebt eine fast farblose Gallerte, welche durchaus frei von der erwähnten fetten Substanz ist. Ist die heisse Lösung sehr verdünnt, so entsteht ein geringer, thonerdeähnlicher Niederschlag; derselbe Niederschlag bildet sich, wenn 1 Th. Apiin in weniger als 8500 Th. heissem Wasser gelöst und die Lösung zum Abkühlen hingestellt wird. Die zur Bildung einer vollkommnen Gallerte nothwendige Menge Apiin lässt sich nicht genau bestimmen, da dieselbe abhängig ist von der ruhigen Abkühlung und anderen Umständen. Ein Theil übrigens bildet mit 500 Th. Wasser eine steife Gallerte. Wenn eine concentrirte heisse Lösung in Wasser gegossen wird, so scheidet sich das Apiin als flockiges, weisses Pulver aus.

3. Löslichkeit in kaltem Alkohol. Das Apiin ist im kalten Alkohol löslicher als im kalten Wasser; dieses Verhalten bildet eine bemerkenswerthe Verschiedenheit zwischen Apiin und Pektin. Es wurde eine gewisse Menge Apiin in heissem Alkohol von

75 p. C. gelöst und die Lösung ungefähr bis auf 16° erkalten gelassen. Es bildete sich ein bedeutender Niederschlag. 60 Gr. der filtrirten Lösung hinterliessen beim Abdampfen im Wasserbade 0,1542 Gr. Daraus folgt, dass 100 Th. Alkohol 75% 0,3 Th. Apiin lösen, oder dass ein Theil des letztern 333 Th. Alkohol zu seiner Lösung bedarf.

4. *Löslichkeit in siedendem Alkohol.* Das Apiin ist in siedendem Alkohol in beträchtlicher Menge löslich; der Siedepunkt der concentrirten Lösung ist etwas höher als der des Wassers. Nachdem das Apiin bei 100° getrocknet worden ist, bedarf es zur vollständigen Lösung lange Zeit fortgesetztes Sieden. Diese Lösung bildet nach dem Erkalten eine steife Gallerte oder einen gallertartigen Niederschlag, je nach der aufgelösten Quantität.

War das Apiin rein, so ist die Lösung farblos oder fast so und zeigt nur den Alkoholgeruch; war dasselbe dagegen nicht rein, so ist die Lösung von grüner Farbe und unangenehmem Geruch.

Beim Abdampfen einer concentrirten alkoholischen Lösung scheidet sich das Apiin in Flocken aus; nach dem Abdampfen bis zur Trockniss bleibt es als weisses Pulver zurück.

5. *In kaltem* Aether ist das Apiin vollständig unlöslich.

6. *In siedendem Aether* ist das getrocknete Pulver ebenfalls unlöslich; im feuchten Zustande aber, oder so wie es beim Abdampfen der alkoholischen Lösung erhalten wird, löst es sich in Aether in geringer Menge auf. Die Lösung gelatinirte beim Erkalten nicht; das Apiin scheidet sich aber als leichter, gelatinöser Niederschlag aus, wenn die Lösung ein oder zwei Tage lang steht. Die aufgelöste Menge ist aber sehr gering, und wahrscheinlich nicht mehr als 1 Th. in mehreren tausend Theilen Aether.

7. *In ätzenden Alkalien* löst sich das Apiin in der Kälte auf, wenn die Lösung concentrirt ist, in einer schwachen wenn sie erwärmt wird. Braconnot wies nach, dass das Apiin durch Ammoniak und Kalkwasser ebenfalls gelöst wird. Das Apiin wird aus dieser Lösung durch Säuren gefällt, anscheinend unverändert in seinen Eigenschaften. Dass die Zusammensetzung dieselbe ist, geht aus der oben angeführten Analyse hervor. Die Reactionen zeigten, dass die aus der alkalischen Lösung gefällte Substanz identisch

mit dem Apiin ist. Es ist diess ebenfalls ein characteristischer Unterschied zwischen Apiin und Pektin, welches letztere bekanntlich in Berührung mit einem Alkali in Pektinsäure verwandelt wird.

Wenn man zu einer alkalischen Apiinlösung eine Säure setzt, so wird das Apiin gewöhnlich als flockiger Niederschlag gefällt; in gewissen Fällen ist der Niederschlag aber auch gallertartig. Durch concentrirte heisse Kalilösung wird das Apiin zersetzt; die Zersetzungsproducte sind aber nicht untersucht worden.

8. Löslichkeit in Säuren. Concentrirte Schwefelsäure löst das Apiin in der Kälte zu einer orangerothen Flüssigkeit auf. Bei gelindem Erhitzen schwärzt sich dieselbe und beginnt sich zu zersetzen; beim Erhitzen bis zum Sieden tritt eine vollständige Zersetzung ein. Wenn man die Lösung in kaltes Wasser giesst, so entsteht ein flockiger hellgelber Niederschlag. Derselbe scheint aus unverändertem Apiin zu bestehen. Die gelbe Farbe rührt von der Gegenwart einer Säure her, denn sie verschwindet, wenn man den Niederschlag mit kaltem Wasser wäscht. Alkalien bewirken dieselbe Färbung. Das Apiin wird demnach durch Lösen in concentrirter Schwefelsäure nicht wie Stärke, Holzfaser u. s. w. verändert.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst Apiin in der Wärme auf und bildet eine orangegelb gefärbte Lösung, die in kaltes Wasser gegossen, einen hellgelben, flockigen Niederschlag erzeugt. Durch Waschen mit Wasser wird derselbe farblos, oder fast farblos. Das Apiin scheint durch diese Behandlung keine Veränderung zu erleiden.

Concentrirte Salpetersäure löst Apiin in der Kälte ohne Zersetzung auf; das Apiin wird durch Vermischen der Lösung mit Wasser unverändert wieder ausgeschieden.

VI. Einwirkung der Wärme.

0,346 Gr. reines Apiin wurden im Wasserbade getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr wahrgenommen werden konnte. Es wog dann 0,332 Gr. und hatte also verloren 0,014 Gr. Nachdem es einige Stunden an der Luft gestanden hatte, war das Gewicht das ursprüngliche geworden.

Aus diesen und anderen Versuchen geht hervor, dass 100

Theile bei 100° getrocknetes Apiin aus der Atmosphäre eine Quantität hygroscopisches Wasser aufnehmen, welche gleich ist 4,21 Th. Dieses Wasser kann ihm durch die Luftpumpe und durch Aufbewahren über Schwefelsäure nicht entzogen werden.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes des Apiins wurden 0,3322 Gr. im Luftbade bei 110° C. zehn Minuten lang erhitzt und nach dem Erkalten gewogen; das Gewicht war genau das nämliche als vorher. Dieselbe Quantität wurde zehn Minuten lang bei 120° erhitzt und das Gewicht war noch dasselbe.

Durch allmähliches Steigern der Temperatur fand sich für den Schmelzpunkt 180°. Bei 200—212° beginnt das Apiin sich zu zersetzen. Wenn man Apiin auf dem Platinblech verbrennt, so bemerkt man einen Geruch, der an den verbrannten Zucker erinnert, aber mehr stechend ist.

Setzt man Apiin der Hitze einer Alkohollampe aus, so schmilzt es, wird gelb und darauf braun, giebt brennbare Gase von sich, verbrennt schnell mit russender Flamme und hinterlässt einen kohligen Rückstand, der etwas schwierig verbrennt.

Der folgende Versuch wird zeigen, dass das Apiin ohne Veränderung geschmolzen werden kann.

0,129 Gr. vorsichtig im Wasserbade getrocknetes Apiin wurden in einem Platinschälchen bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt. Das Product war hell und durchsichtig wie Glas, mit einem Stich ins Gelbliche. Beim Erkalten zog es sich zusammen und splitterte wie Gummi. Das Gewicht desselben betrug 0,188 Gr.; es waren demnach 0,004 Gr. verloren gegangen, was einer beginnenden Zersetzung zugeschrieben werden kann. Hätte der Gewichtsverlust 1 Aeq. Wasser betragen, so hätte das Gewicht um 0,008 Gr. abnehmen müssen.

Dieser Versuch beweist, dass das Apiin ohne Veränderung geschmolzen werden kann und dass dasselbe durch Erwärmen ohne gänzliche Zerstörung kein Wasser oder die Elemente von Wasser abgeben kann. Es ist diess eine characteristische Eigenschaft, welche dazu dienen kann, das Apiin von anderen Substanzen zu unterscheiden.

Die erhaltene Masse löst sich ziemlich leicht in siedendem Wasser zu einer klaren und fast farblosen Lösung, die beim

Erkalten gelatinirt, und sich in keiner Beziehung von der ursprünglichen Substanz unterscheidet.

VII. Umwandlungen.

1. Einwirkung von lange Zeit fortgesetztem Sieden mit Wasser. Ungefähr 0,3 Gr. Apiin wurden in 4—5 Unzen heissen Wassers gelöst, die Lösung ungefähr sechs Stunden lang im Sieden erhalten und dabei das verdampfte Wasser von Zeit zu Zeit ergänzt. Das Product, das sorgfältig im Wasserbade bis zur Trockne verdampft worden war, war von dunklerer Farbe als das reine Apiin und spielte etwas ins Grünlich-braune; ausserdem schien es nicht sehr verändert, sein Vermögen, Gallerte zu bilden, schien sich indess etwas vermindert zu haben.

Eine Verbrennung dieser Substanz gab folgende Resultate:

0,158 Gr. (minus 0,002 oder 1,3 p. C. Asche) = 0,156 Gr. Substanz gaben 0,0885 Gr. Wasser und 0,295 Gr. Kohlensäure; daraus berechnet sich:

Kohlenstoff	51,57
Wasserstoff	6,30
Sauerstoff	42,13
	100,00

Diese Zahlen führen ziemlich genau zu der Formel:

$$C_{24}H_{16}O_{15},$$

denn:

			Gefunden.
24 Kohlenstoff	144	51,43	51,57
16 Wasserstoff	16	5,71	6,30
15 Sauerstoff	120	42,86	42,13
	280	100,00	100,00

Dieses Resultat war so eigenthümlich, dass ich zu seiner Bestätigung einen Versuch auf anderem Wege anstellte.

0,29 Gr. trocknes Apiin wurden wie vorhin mit Wasser gekocht und die Lösung in einer Platinschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wog 0,3152 Gr. Zieht man 0,004 Gr. Asche ab, so bleiben 0,3112 Gr.: 0,29:0,3112 = 262 (Aequiv. d. Apiins) : 281,15. Das Aequivalent dieser Substanz ist also 281,15 anstatt 280.

Man muss deshalb diesen Körper betrachten als Apiin verbunden mit zwei Aequivalenten Wasser:

$$C_{24}H_{14}O_{13} + 2HO.$$

2. Einwirkung von verdünnter siedender Schwefelsäure. Wenn man Apiin einige Stunden lang mit verdünnter Schwefelsäure kocht, so wird es zersetzt und es bildet sich eine ähnliche Substanz, welche sich dadurch von dem Apiin unterscheidet, dass sie weniger Wasserstoff und Sauerstoff in den zur Wasserbildung nothwendigen Verhältnissen enthält.

Drei verschiedene Antheile von Apiin wurden zu verschiedenen Zeiten und unter verschiedenen Umständen in diese Substanz umgewandelt. Das Verfahren dabei war ungefähr folgendes:

0,5—1,0 Gr. Apiin wurden zwei bis fünf Stunden lang mit einigen Unzen einer Mischung von 1 Th. Schwefelsäure und 10—20 Th. Wasser gekocht, und die Lösung darauf in kaltes Wasser gegossen, wodurch ein gelber Niederschlag erzeugt wurde. Derselbe wurde auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen, wobei die gelbe Färbung verschwand und der Körper mit schmutzig weisser Farbe zurückblieb. Das Filter und sein Inhalt wurden darauf über Schwefelsäure getrocknet, die Substanz sodann von dem Papier getrennt, gepulvert und im Wasserbade getrocknet. Sie erschien alsdann von ziemlich brauner Farbe, war geruch- und geschmacklos, leicht zu pulvern und fühlte sich zart an. Sie war löslich in heissem Wasser und heissem Alkohol; die Lösungen wirkten nicht auf Reagenspapiere und gelatinirten beim Erkalten; die Reactionen waren wie die des Apiins.

Die Analyse dieser drei verschiedenen Präparate gab folgende Resultate:

I. 0,339 Gr. gaben 0,1343 Gr. Wasser und 0,7915 Gr. Kohlensäure.

II. 0,3455 Gr. gaben 0,1418 Gr. Wasser und 0,8024 Gr. Kohlensäure.

III. 0,3703 — 0,0038 Gr. Asche = 0,3665 Gr. gaben 0,15 Gr. Wasser und 0,8527 Gr. Kohlensäure; daraus folgt:

	I.	II.	III.	Im Mittel.
Kohlenstoff	63,68	63,34	63,45	63,49
Wasserstoff	4,40	4,56	4,55	4,50
Sauerstoff	31,92	32,10	32,00	32,01
	100,00	100,00	100,00	100,00

Diese Zahlen führen zu der Formel

$$C_{24}H_{10}O_9$$

welche erfordert

24 Kohlenstoff	144	63,71
10 Wasserstoff	10	4,42
9 Sauerstoff	72	31,87
	226	100,00

Diese Substanz lässt sich also als Apiin betrachten, das ein Aequivalent der Elemente des Wassers verloren hat, denn

$$C_{24}H_{14}O_{13} - 4HO = C_{24}H_{10}O_9.$$

Es ist diess ein eigenthümliches Verhalten, da Stärke, Gummi und Holzfaser bei einer ähnlichen Behandlung Wasserelemente aufnehmen. Es dient als Beweis, dass das Apiin zu den Kohlenhydraten in keiner Beziehung steht.

Es wurde vergeblich versucht, die Bildung von Traubenzucker bei der oben beschriebenen Operation nachzuweisen. Schwefelsaures Kupferoxyd war hierbei übrigens nicht anzuwenden, dass das Apiin so wie der Traubenzucker das Kupferoxyd zu Oxydul reducirt.

3. Einwirkung von verdünnter siedender Chlorwasserstoffsäure. Eine kleine Quantität Apiin wurde in warmer concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung einige Zeit lang gekocht. Die Lösung wurde darauf in kaltes Wasser gegossen und der entstandene Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet. Die Reactionen dieser Substanz waren denen des Apiins gleich. Die Analyse gab folgende Resultate:

0,2765 Gr. gaben 0,1265 Gr. Wasser und 0,5988 Gr. Kohlensäure, entsprechend 59,06 p. C. Kohlenstoff und 5,08 p. C. Wasserstoff, was zu der Formel

$$C_{24}H_{12}O_{11}$$

führt; diese Formel erfordert

			Gefunden.
24 Kohlenstoff	144	59,01	59,06
12 Wasserstoff	12	4,91	5,08
11 Sauerstoff	88	36,08	35,86
	244	100,00	100,00

Es scheint, dass bei dieser Operation das Apiin zwei Aequivalente Wasser verliert und das Product durch:

$$C_{24}H_{14}O_{13} - 2HO$$

ausgedrückt werden muss.

Eine kleine Quantität Apiin wurde ferner einige Stunden lang mit Chlorwasserstoffsäure gekocht, die mit der zehn bis zwanzigfachen Menge Wasser verdünnt war. Durch Fällen, Aus-

waschen und Trocknen wurde eine Substanz erhalten, welche der mittelst verdünnter Schwefelsäure dargestellten ähnlich war. Eine Verbrennung gab folgende Resultate:

0,1975 Gr. gaben 0,0807 Gr. Wasser und 0,466 Gr. Kohlensäure, entsprechend 64,34 p. C. Kohlenstoff und 4,54 p. C. Wasserstoff.

Diese Zahlen stimmen so ziemlich mit der Formel der Substanz überein, die durch Sieden des Apiins mit verdünnter Schwefelsäure dargestellt worden war, nämlich mit der Formel:

$$C_{24}H_{10}O_9.$$

Diese Substanz hat dieselben Eigenschaften und es ist kein Zweifel, dass beide identisch sind. Ihre Reactionen waren vollkommen gleich. Weder dieses Präparat noch das vorhergehende enthielten Chlor.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass das Apiin beim Sieden mit verdünnten Mineralsäuren ein und zuweilen zwei Aequivalente Wasser verliert. Es ist gewiss ein eigenthümliches Verhalten, dass das Apiin mit Wasser gekocht, Wasser aufnimmt; Wasser aber abgiebt, wenn das Wasser, mit welchem es gekocht wird, etwas Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure enthält.

Wir haben es nicht für nöthig gehalten, diesen Körpern Namen zu geben, da dieselben unwichtig sind und keine hervorragenden Eigenschaften besitzen. Wir haben sie nur insofern erwähnt, als sie einen Theil der chemischen Geschichte des Apiins bilden.

4. *Einwirkung der Salpetersäure.* Eine gewisse Quantität von reinem Apiin wurde anderthalb Stunden lang mit Salpetersäure gekocht, die mit der halben Menge Wasser verdünnt war. Die Zersetzung und Bildung von rothen Dämpfen ging nur langsam vor sich; das Apiin löste sich jedoch mit Leichtigkeit auf. Nachdem die Flüssigkeit ungefähr eine Stunde lang gestanden hatte, war sie fast farblos. Durch Zusatz von Wasser wurde sie gelb, ohne dass ein Niederschlag sich bildete; dasselbe entstand beim Neutralisiren mit Ammoniak. Beim Mischen mit Wasser und fast vollständigem Neutralisiren mit Kali trat die gelbe Färbung ebenfalls ein und die Flüssigkeit blieb klar. Nachdem die Flüssigkeit abgekühlt war und einige Zeit gestanden hatte, entstand eine geringe Menge eines Niederschlags, der aus unzersetztem Apiin zu bestehen schien. Die mit Ammoniak über-

sättigte Lösung erzeugte mit Chlorcalcium nicht die geringste Trübung was die Abwesenheit von *Oxalsäure* verrieth. Es wurde darauf vermittelst einer Lösung von chlorwasserstoffsaurem Atropin auf Nitrophenissäure geprüft, ohne dass dielbe aufgefunden werden konnte. Wenn aber die Lösung sorgfältig zur Trockne verdampft wurde, so brannte der Rückstand beim Erwärmen schnell ab.

Braconnot fand, dass die Zersetzungsproducte des Apiins durch Salpetersäure Oxalsäure und Nitrophenissäure waren; es wurde ein Versuch mit *unreinem* Apiin angestellt. In der Lösung fand sich Apiin in reichlicher Menge und zugleich etwas Nitrophenissäure, während der unlösliche Theil fast ganz aus der letzteren Säure oder aus ähnlichen Verbindungen bestand, und mit Atropinsalzen die Reactionen auf Nitrophenissäure gab. Nachdem die Substanz getrocknet worden war, und auf einem Platinblech erhitzt wurde, detonirte sie. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei dieser, wie bei Braconnot's Versuchen die Oxalsäure und vorzüglich die Nitrophenissäure theilweise, wenn nicht ganz aus den Unreinigkeiten gebildet worden ist.

Da mit dem reinen Apiin der trockne Rückstand schwach verpuffte, ohne dass Nitrophenissäure nachgewiesen werden konnte, so ist es wahrscheinlich, dass in diesem Falle der Rückstand aus Apiin und Salpetersäure bestand, welche eine Verbindung eingegangen waren, derjenigen ähnlich, welche Salpetersäure mit Stärke bildet.

5. *Einwirkung von Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure.* Reines Apiin wurde in einem kleinen Destillirapparate mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erhitzt. Es bildeten sich eine Flüssigkeit und gasförmige Producte.

Das Gas wurde durch Kalkwasser geleitet, wodurch sogleich eine Trübung entstand, was die Gegenwart von *Kohlensäure* anzeigte.

Die überdestillirte Flüssigkeit war klar und durchsichtig und besass den Geruch nach Ameisensäure. Sie reagirte stark sauer. Mit salpetersaurem Silberoxyd gemischt und gelinde erhitzt, reducirte sie das Silber augenblicklich, und es entwickelte sich zu gleicher Zeit eine kleine Menge Gas, wodurch die Anwesenheit von *Ameisensäure* bewiesen wurde.

Ein Theil dieser Flüssigkeit wurde mit überschüssigem Bleioxyd gemischt und einige Zeit lang digerirt; die Flüssigkeit rea-

girte darauf entschieden alkalisch und zeigte die Bildung eines basischen Bleisalzes, was jedenfalls auf Essigsäure deutet. Um über die Gegenwart dieser letzteren Gewissheit zu erlangen, wurde eine gewisse Menge der Flüssigkeit, in welcher durch Quecksilberoxyd alle Ameisensäure vollständig zerstört worden war, filtrirt, das Filtrat mit Schwefelsäure und Alkohol gemischt und das Gemenge bis zum Sieden erhitzt; es war ein deutlicher Geruch nach Essigäther wahrzunehmen.

Folgende Formeln mögen diese Zersetzung erklären:

6 Aequiv.	Ameisensäurehydrat	$C_{12}H_{12}O_{24}$
2 ,,	Essigsäurehydrat	$C_8\ H_8\ O_8$
4 ,,	Kohlensäure	$C_4\ \ O_8$

Apiin + 6 Aeq. Wasser + 21 Aeq. Sauerstoff = $C_{24}H_{20}O_{40}$

6. Einwirkung des Chlors auf eine Apiinlösung. Wenn Chlorgas durch eine heisse Lösung von Apiin in Wasser geleitet wird, so entsteht ein Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen einen Geruch nach Chlorwasserstoffsäure verbreitet. Beim Kochen mit Wasser wird etwas Gas entwickelt, das kein Chlorgas, vielleicht aber Sauerstoffgas ist.

Es ist möglich, dass diese Verbindung von Apiin mit Chlorgas so schwach ist, dass sie ähnlich der Jod- und Bromstärke beim Kochen mit Wasser zersetzt wird, Chlorwasserstoffsäure sich erzeugt und Sauerstoff frei wird. Braconnot erwähnt diese Substanz und will bei ihrer Bildung Nitrophenissäure bemerkt haben. Wir fanden diess nicht bestätigt.

VIII. Verbindung des Apiins mit Chlorwasserstoffsäure (?).

Da Apiin durch Lösung in Chlorwasserstoffsäure und Fällen mit Wasser eine gelbe Färbung annimmt, so glaubten wir, dass sich eine Verbindung gebildet haben möchte, welche beim Waschen mit Wasser wieder zersetzt würde.

Da keine bestimmte Verbindung des Apiins mit einer Base erzeugt werden konnte, so war es von grösster Wichtigkeit, eine Verbindung des Apiins mit Chlorwasserstoffsäure darzustellen. Es wurden zu diesem Zweck verschiedene Versuche angestellt, die aber zu keinem Resultate führten, so weit es sich um die Bestimmung der Aequivalentzahl handelte. Da aber diese Versuche nicht ohne Interesse sind, so führen wir sie an und zugleich das aus diesen Versuchen abgeleitete Aequivalent:

Reines und vollkommen trocknes Apiin wurde in eine

U-förmig gebogene Röhre gebracht und über dasselbe funfzehn Minuten lang Chlorwasserstoffgas geleitet, das aus Kochsalz und Schwefelsäure dargestellt und durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet worden war. Es wurde darauf ein beträchtliches Volumen von Luft, die über Chlorcalcium entwässert worden war, durch den Apparat geleitet, derselbe verkorkt und von Neuem gewogen. Das Apiin war durch diesen Process in ein goldgelbes Pulver verwandelt worden, gerade so als wenn die Lösung des Apiins in concentrirter Chlorwasserstoffsäure in Wasser gegossen worden wäre. Bei zwei Versuchen erhielten wir folgende Resultate:

I. 0,4030 Gr. absorbirten 0,0206 Gr. Chlorwasserstoffsäure, entsprechend 5,111 p. C.

II. 0,3602 Gr. absorbirten 0,0185 Gr. Chlorwasserstoffsäure, entsprechend 5,133 p. C.

Daraus folgt für das Aequivalent die Zahl 712, welche auch genau die Formel

$$C_{65}H_{39}O_{35}$$

giebt, denn

			Versuch:			
			I.	II.	III.	IV.
65 Kohlenstoff	390	55,0	55,25	55,05	54,55	54,87
39 Wasserstoff	39	5,5	5,59	5,49	5,60	5,74
35 Sauerstoff	280	39,5	39,16	39,46	39,85	39,39
	709	100,0	100,00	100,00	100,00	100,00

Wenn man diese Verbindung einige Minuten lang im Wasserbade erhitzte, so nahm sie die ursprüngliche Farbe wieder an und es blieb reines Apiin zurück, das keine Spur von Chlorwasserstoffsäure enthielt. Ihre Unbeständigkeit ist so gross, dass sie schon an der Luft Chlorwasserstoffsäure ausgiebt.

Wir betrachten diese Substanz nicht als eine Verbindung, sondern als Apiin, das Chlorwasserstoffsäure gewissermaassen hygrometrisch enthält. Noch wahrscheinlicher ist es aber, dass das hygroskopische Wasser im Apiin, dessen Menge ungefähr 4,2 p. C. beträgt, mit Chlorwasserstoffsäure gesättigt worden ist. Diese letztere Ansicht erklärt die Gewichtszunahme auf eine genügende Weise, denn obgleich getrocknetes Apiin angewendet worden war, konnte das hygrometrische Wasser leicht von dem *nicht absolut* trocknen Gase herrühren. Die Formel $C_{24}H_{14}O_{15}$

ist jedoch eben so wahrscheinlich als jede andere; es ist aber vorzuziehen, die einfachere $C_{24}H_{14}O_{13}$ anzuwenden.

IX. *Reactionen.*

Es bleibt uns nun noch übrig, das Verhalten des Apiins gegen die Reagentien zu erwähnen. Es kann diess mit einigen Worten geschehen, da nur eine Reaction characteristisch ist, nämlich die mit Eisensalzen hervorgebrachte.

Wenn eine Lösung von Apiin in Wasser oder Alkohol mit einer neutralen Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd gemischt wird, so nimmt die Flüssigkeit eine dunkelrothbraune Färbung an; diese Reaction ist so empfindlich, dass ein Gramm Apiin in 10 Litern Wasser oder 1 Th. in 10,000 Th. gelöst, auf diese Weise entdeckt werden kann. Dieselbe Färbung tritt auch mit Eisenchlorid ein, vorausgesetzt, dass die Lösung nicht zu sauer ist. Apiin ist also ein Reagens auf Eisen. Ein Tropfen einer Eisenchloridlösung in einem mit Wasser angefüllten Probirglase ist noch leicht nachzuweisen. Filtrirpapier, welches nicht mehr als $^2/_{100}$ bis $^3/_{100}$ p. C. Asche enthält, die durch Eisen schwach gefärbt ist, nimmt hellbraunrothe Färbung an, wenn eine Lösung von Apiin hindurch filtrirt wird.

Das Apiin giebt mit Lösungen von Chlorbaryum, essigsaurem Bleioxyd, salpetersaurem Silberoxyd oder Silberoxyd-Ammoniak keinen Niederschlag; mit basisch essigsaurem Bleioxyd einen gelben flockigen. Eine mit Ammoniak versetzte Lösung von Chlorbaryum erzeugt ebenfalls einen gelben Niederschlag.

XLVIII.
Ueber die Verbindungen des Zuckers mit dem Kalk.

Von

E. Peligot.

(*Compt. rend. XXXII. p. 333.*)

Es ist bekannt, dass gelöschter Kalk in grossen Mengen von einer wässrigen Zuckerlösung aufgenommen wird. Ich habe in einer frühern Abhandlung vom Jahre 1838 gezeigt, dass auf

Zusatz von Alkohol zu dieser Kalkflüssigkeit, die überschüssigen Zucker enthält, ein Niederschlag erzeugt wird, der beim Trocknen zu einer zerbrechlichen harzähnlichen Masse zusammenschwindet. Dieser Körper enthält stets 14 p. C. Kalk, entspricht dem Zucker-Baryt und wird durch die Formel $C_{12}H_{11}O_{11}, CaO$ ausgedrückt. Diese Verbindung ist in Wasser leicht löslich; die Lösung trübt sich beim Erhitzen und gerinnt endlich vollständig, ebenso wie diess bei dem Albumin der Fall ist. Der Kalkniederschlag verschwindet aber in dem Maasse, als die Temperatur abnimmt und die Flüssigkeit ist schon vollständig klar, ehe sie selbst gänzlich erkaltet ist. Ich untersuchte diesen durch die Einwirkung der Wärme entstehenden Niederschlag, indem ich die Flüssigkeit, in welcher sich derselbe gebildet hatte, siedend heiss filtrirte. *Diese Zuckerkalkverbindung ist in siedendem und kaltem Wasser fast unlöslich.* Die Analyse dieses Körpers führt zu der Formel

$$C_{12}H_{11}O_{11}, 3CaO.$$

Er enthält 32,9 p. C. Kalk. Es bedarf mindestens 200 Th. siedenden Wassers, um 1 Th. dieser Verbindung zu lösen.

Die Bildung dieses Körpers lässt sich auf folgende Weise erklären. Wenn man eine mit Kalk gesättigte Zuckerlösung erwärmt, so dass sich ein reichlicher Niederschlag erzeugt, so enthält die siedende Flüssigkeit einen Theil Zucker frei, der vorher an Kalk gebunden war; lässt man nun die Flüssigkeit erkalten, so nimmt der freie Zucker den Kalk auf, der als dreibasisches Saccharat zu Boden gefallen war und letzteres verschwindet in dem Maasse, als die Flüssigkeit sich abkühlt. Das dreibasische Saccharat ist in der That fast unlöslich in reinem Wasser, leicht löslich in zuckerhaltigem.

Die von Soubeiran beschriebene Verbindung des Zuckers mit dem Kalke

$$2C_{12}H_{11}O_{11}, 3CaO,$$

welche stets entstehen soll, wenn der Kalk in Vergleich zu dem Zucker im Ueberschusse vorhanden ist, existirt allerdings und kann sich unter gewissen Umständen bilden; ihre Bildung ist aber etwas rein zufälliges.

Wohl aber lässt sich die Existenz mehrerer constanter Verbindungen von Zucker mit Kalk nicht in Zweifel ziehen. Es *lässt sich* annehmen, dass das Saccharat $C_{12}H_{11}O_{11}, CaO$ das

einzige in Wasser lösliche Saccharat ist, das bei der Berührung von zuckerhaltigem Wasser mit Kalk entsteht.

Die vorstehenden Beobachtungen haben mich veranlasst, mittelst des Kalkes den Zucker aus den Melassen auszuziehen. Es ist mir gelungen, auf diese Weise nur durch die Anwendung von Kalk, Kohlensäure und Schwefelsäure aus den rohen einheimischen Melassen 25 p. C. krystall. Zucker zu gewinnen. Diese Menge ist allerdings geringer als die nach dem von Dubrunfaut vorgeschlagenen Verfahren erhaltene, nach welchem Baryt benutzt wird. Der billige Preis des Kalkes, seine Unschädlichkeit und mehrere andere Umstände aber sichern eben dem Kalk den Vorzug.

XLIX.

Ueber die Zusammensetzung der Milleporen und einiger Corallenarten.

Von

A. Damour.

(*Compt. rend. XXXII, 253.*)

Folgendes enthält das Resultat der Untersuchungen über die Zusammensetzung gewisser organisirter Meersubstanzen, die mit dem Namen der *Milleporen* bezeichnet werden. Diese Seeproducte, die man heutzutage zu den Algen rechnet, gleichen, dem ersten Anblick nach zu urtheilen, mineralischen Concretionen. Sie kommen von verschiedener Form vor, bald als Corallenäste, als blumenkelchähnliche Gestalten, als gekreuzte Platten, als Flechten u. s. w. Sie zeigen so ziemlich die Härte, die Farbe und die Zähigkeit des Kalksteines und lassen sich leicht pulvern. Wenn man sie in eine verdünnte Säure taucht, so lösen sich die in ihnen enthaltenen erdigen Theile unter Aufbrausen auf, und es bleibt ein Skelett von vegetabilischer organischer Substanz zurück, das genau die Gestalt des ursprünglichen Körpers beibehalten hat und das eigenthümliche Zellengewebe der Seealgen zeigt. Diese organische Substanz zeigt den knoblauchartigen Geruch, der alle Seepflanzen charakterisirt. Sie ist schwammig, fast durchscheinend und schwindet beim Eintrocknen auf ein

kleines Volumen zusammen. Mit einer Lösung von Aetzkali oder Aetznatron behandelt, löst sie sich weder in der Kälte noch in der Wärme auf, wird aber dabei weit durchsichtiger und verhält sich wie die meisten Pflanzengewebe. Sie verbrennt mit Flamme und hinterlässt gewöhnlich wenig Asche.

Folgende Tabelle enthält die Resultate der Analysen verschiedener Arten:

	1. Millepora cervicornis. v. Bréhut. (Manche)	2. Lithophyllum. (Mittelmeer)	3. Melobesia. (Von Algier)	4. Amphicoa Tribulus. (Von den Antillen)	5. Halymeda Opuntia. (Rothes Meer)	6. Galaxaura fragilis. (Von den Antillen)
Kohlens. Kalk	0,8732	0,7736	0,7278	0,7083	0,8617	0,7256
Kohlensaure Talkerde	0,0851	0,1132	0,1232	0,1699	0,0056	0,0086
Natron	0,0045	0,0055	0,0175	0,0089	0,0113	0,0073
Kali	0,0034	0,0027	0,0065	0,0039	0,0054	0,0102
Eisenoxyd	0,0055	0,0008	0,0020	—	—	—
Schwefels.	0,0089	0,0095	0,0125	0,0093	Unbest.	Unbest.
Phosphors.	0,0023	0,0032	0,0038	0,0027	—	—
Chlor	Unbest	0,0060	0,0034	0,0053	0,0084	0,0117
Schwefels. Kalk	—	—	—	0,0020	0,0055	0,0180
Org. Substanz	0,0035	0,0470	0,0395	0,0064	0,0830	0,1750
Feuchtigkeit	0,0064	0,0146	0,0140	0,0138	0,0090	0,0095
Kieselerde	—	—	—	—	—	0,0220
Kieselsand	0,0063	0,0136	0,0428	—	—	—
	0,9991	0,9897	0,9930	0,9881	0,9889	0,9879

Nr. 1. von der Küste von Bréhut (Manche) bildet ziemlich bedeutende Bänke, die zur Fabrication von hydraulischem Kalk benutzt werden. Das zur Analyse angewendete Stück war auf der Oberfläche etwas desagregirt und fossilähnlich. Diesem Umstand schreibe ich die so geringe Menge darin vorgefundener organischer Substanz zu. Nr. 3. stammt von der Küste von Algier. Diese Species entwickelt sich an dieser Küste in mächtiger Ausbreitung und hauptsächlich an den Stellen, wo der Wellenschlag am stärksten ist. Nr. 4, 5 u. 6 rühren aus der Sammlung des Museums her. Die beiden letzten enthalten bloss Spuren kohlensaurer Talkerde, während die vier erstern 8,5—17 p.C. dieser Verbindung enthalten. Nr. 5 u. 6 gehören auch in der That Familien an, die sich von den vorhergehenden vollständig unterscheiden. Die sie bedeckende erdige Substanz dringt nicht bis in das Innere der Pflanze ein. Nr. 1, 2, 3 u. 4 sind vollständig von kalk - und talkerdehaltiger Substanz durchdrungen.

Vorstehende Analysen scheinen anzudeuten, dass die Corallengruppen in dem Pflanzenreiche eine ähnliche Stellung, wie die Polypen und die meisten der Mollusken in dem Thierreiche einnehmen. Vermöge ihrer Organisation haben diese Pflanzen das Vermögen, das Meerwasser zu zersetzen und daraus hauptsächlich den Kalk und die Talkerde aufzunehmen und in kohlensaure Salze umzuwandeln.

Die Entwickelung dieser Pflanzen an grossen Küsten und Untiefen und die daraus entstehende Ablagerung von talkerdehaltigem Kalkstein möchten auch werth sein, die Beobachtung der Geologen auf sich zu ziehen.

L.

Ueber die Pseudomorphosen des Serpentins von Snarum und die Bildung des Serpentins im Allgemeinen.

Von

G. Rose.

(Ber. d. Berl. Akademie.)

Bekanntlich zeigte Quenstedt zuerst durch eine gründliche Untersuchung der Krystallformen des Serpentins von Snarum im südlichen Norwegen, dass dieselben mit denen des Olivins übereinstimmten, und schloss daraus, wie aus ihrer übrigen Beschaffenheit, ihren abgerundeten Kanten, ihrem matten splittrigen Bruch, dem jede Spur von Spaltbarkeit abging, dass diese angeblichen Krystalle Pseudomorphosen des Serpentins nach Olivin wären. Diese Ansicht fand noch darin ihre Bestätigung, dass Quenstedt an einem grossen Krystall der königlichen Sammlung in Berlin beobachtete, dass derselbe nur an seinem Aeussern aus Serpentin, in seinem Innern aber aus völlig unzersetzter Olivinmasse bestand. So unwiderleglich nun auch diese Thatsachen die pseudomorphische Natur der Serpentinkrystalle bewiesen, so wurden dessenungeachtet die Pseudomorphosen von vielen Mineralogen, wie von Tamnau, Böbert, Scheerer und Hermann nicht für solche anerkannt. Sie

hoben die ausserordentliche Grösse der Krystalle, und ihr Vorkommen auf einer derben Masse, die von ganz gleicher Beschaffenheit wie die der Krystalle, ein Lager im Gneiss bilde, auf welcher gar kein Olivin vorkomme, hervor, um das Unzureichende dieser Ansicht zu zeigen und zu beweisen, dass die Krystalle ächte wären. Bei der gleichen Form des Serpentins und Olivins gehörten beide Minerale nun nach Scheerer und Hermann zu den sogenannten heteromeren Körpern, d. h. zu einer eigenen Klasse von isomorphen Körpern, die stöchiometrisch verschieden zusammengesetzt wären. Den in Berlin befindlichen Krystall, der im Innern noch aus unzersetzter Olivinmasse bestand, hielt Tamnau nicht für entscheidend, da dieser Olivin nach seiner Untersuchung nicht deutlich, und eine chemische Untersuchung nicht gemacht sei, es schien ihm nur eine sehr reine Serpentinmasse zu sein. Hermann bezweifelt die Thatsache, da sie zu vereinzelt stände, meint aber, dass selbst wenn sie wahr wäre, sie nicht gegen die Selbstständigkeit der Serpentinkrystalle spräche, da wegen der gleichen Form Serpentin und Olivin sehr gut zusammen krystallisiren könnten, ebenso wie nach Nordenskiöld der Pistazit und Orthit von Sillböhla in Finnland, von denen der erstere stets einen Kern von Orthit enthielte. Scheerer, wahrscheinlich auf die Erklärungen Tamnau's gestützt, hält die Beobachtung Quenstedt's geradezu für einen Irrthum und sieht überhaupt das Vorkommen des Serpentins in irgend welche Pseudomorphosen für nicht erwiesen an.

Der Verf. hielt es deshalb für nothwendig, die Zweifel an der Wahrheit der Quenstedt'schen Behauptung zu widerlegen. In der königl. Sammlung von Berlin befinden sich jetzt nicht bloss ein, sondern drei solche Krystalle, die im Innern unzersetzte Olivinmasse enthalten. Der Verf. beschreibt dieselben ausführlich und zeigt wie die Serpentinmasse theils nur an der Oberfläche derselben sich befinde, theils kleinen Rissen und Spalten folgend sich ins Innere hineinziehe. Ein Stück von dem von Quenstedt erwähnten Krystall wurde auf des Verf. Veranlassung in dem Laboratorium von Hrn. H. Rose von Hrn. Hefter analysirt; derselbe fand es seiner chemischen Zusammensetzung nach bestehend aus:

		Sauerstoffgehalt	
Talkerde	53,18	20,58	21,10
Eisenoxydul	2,02	0,46	
Manganoxydul	0,25	0,06	
Thonerde	Spur.		
Kieselerde	41,93		21,79
Wasser	4,00		3,58
	101,38		

Sein specifisches Gewicht war 3,0384. Daraus ergiebt sich offenbar, dass der Krystall ein Gemenge von Olivin und Serpentin ist. Berechnet man nach dem Wassergehalt mit Zugrundelegung der Analyse des Serpentins von Snarum von Scheerer die Menge des in dem analysirten Stück enthaltenen Serpentins, so findet man, dass sie 30,05 p. C. beträgt, und berechnet man nun die Sauerstoffmengen der zurückbleibenden Bestandtheile, so findet man, dass sie sich fast völlig genau wie beim Olivin verhalten.

Der Verf. widerlegt nun auch die übrigen Einwände, die man gegen die Ansicht, dass die Serpentinkrystalle von Snarum Pseudomorphosen nach Olivin sind, gemacht hat, und betrachtet dann das Gegenstück der Snarumer Krystalle, die Serpentinkrystalle vom Fassathal in Tyrol, die zuerst von Haidinger als ächte Krystalle beschrieben wurden, von denen aber auch schon Quenstedt behauptet hat, dass sie Pseudomorphosen nach Olivin wären, welcher Meinung der Verf. beipflichtet und welche auch jetzt von Haidinger angenommen zu sein scheint.

Er geht dann zu dem von Dufrénoy beschriebenen Villarsit über, auf dessen Aehnlichkeit in der Krystallform mit dem Olivin Hermann aufmerksam gemacht hat, und der nach ihm nun mit Olivin und Serpentin heteromer ist. Da er in der Zusammensetzung mit dem analysirten Krystall von Snarum und auch im Aeussern mit dem Serpentin Aehnlichkeit hat, so hält der Verf. ihn für einen ebenso in Umwandlung begriffenen Serpentin, wie den analysirten Serpentin von Snarum.

Der Verf. erwähnt nun, dass ungeachtet der von Scheerer ausgesprochenen Zweifel allerdings auch Pseudomorphosen des Serpentins nach andern Mineralien vorkommen. Man hat dergleichen angeführt nach Hornblende, Augit, Granat, Chondrodit, Zeilanit und Glimmer, der Verf. beschreibt ausführlich nur die Pseudomorphosen nach den beiden erstern Substanzen von Easton in Pensylvanien, die bisher noch nicht angegeben sind,

von denen sich aber Stücke in der königl. Sammlung befinden, die die Form der Hornblende und des Augits noch so vollkommen erhalten zeigen, dass Flächen und Kanten nicht allein vollkommen glatt und scharf, sondern, erstere befeuchtet, auch selbst Bilder reflectiren, so dass ihre Neigungen mit dem Reflexionsgoniometer zu messen sind.

Ausserdem finden sich aber noch Pseudomorphosen des Serpentins nach Diallag und zwar in derbem Serpentin eingewachsen in der Nachbarschaft des Auschkul im Ural. Der Verf. hat dieselben früher in seiner Beschreibung von Humboldt's sibirischer Reise als unzersetzten Diallag aufgeführt. Hermann hat aber später gezeigt, dass dieser vermeintliche Diallag die Zusammensetzung des Serpentins habe. Hermann glaubte indessen in ihm auch die Spaltbarkeit des Olivins annehmen zu können, indem er ihn für ächte Serpentinkrystalle hielt, was aber nach dem Verf. offenbar auf einem Irrthum beruht.

Nach dem Verf. ist der Serpentin eine amorphe Masse, die jeder Krystallisation unfähig ist; Substanzen von derselben Zusammensetzung wie der Serpentin kommen vielleicht, wenn auch unvollkommen krystallisirt, vor, doch rechnet der Verf. dahin nur den Chrysotil, von dem Rammelsberg nachgewiesen hat, dass er die Zusammensetzung des Serpentins habe. Den Schillerspath, der vielleicht auch dieselbe Zusammensetzung hat, hält der Verf. für keine ächten Krystalle, sondern ebenfalls für eine Pseudomorphose und zwar nach Augit, mit dem er stets verwachsen vorkommt.

Der Verf. zeigt dann weiter, dass nicht bloss Krystalle in Serpentin umgewandelt vorkommen, sondern dass auch derbe Massen, wie Dolomit, Gabbro, Eklogit, Weissstein, Hornblendeschiefer, Quarz u. s. w., sich häufig so mit Serpentin verwachsen finden, dass man nicht anders annehmen kann, als dass auch hier diese Massen in Umwandlung in Serpentin begriffen wären und schliesst dann seine Betrachtungen mit der Behauptung, dass wo und in wie grossen Massen der Serpentin auch vorkomme, er nie ein ursprüngliches Gestein, sondern stets ein solches sei, welches sich erst durch spätere Zersetzungsprocesse aus andern gebildet hat. Es muss nun Gegenstand specieller Untersuchun-

gen sein, durch sorgfältige Analyse der verschiedenen Uebergänge der verschiedenen Gebirgsarten in Serpentin die chemischen Processe nachzuweisen, durch welche alle diese Veränderungen erfolgt sind.

LI.

Neue Untersuchungen über die Beziehungen, welche zwischen der krystallinischen Form, der chemischen Zusammensetzung und der Erscheinung der circularen Polarisation existiren können.

Von

M. L. Pasteur.

(Im Auszuge.)

(*Annal. de Chim. et de Phys. III, Ser. T. 31. p. 67*)

Nach dem Gesetze der Symmetrie müssen in einem Krystall alle identischen Theile gleichzeitig und auf gleiche Weise durch das Hinzutreten neuer Flächen modificirt werden. In gewissen Fällen trifft eine solche Modification indess nicht alle identischen Theile, sondern nur einen bestimmten Theil derselben; eine Erscheinung, die man allgemein mit dem Namen der Hemiedrie bezeichnen kann.

In einer frühern Abhandlung über die Traubensäure *) ist angeführt, dass sich zwei verschiedene Arten von Hemiedrie unterscheiden lassen, nämlich erstens eine solche Hemiedrie, wo die durch ihr Auftreten entstehende Krystallgestalt einer andern ebenfalls durch dieselbe entstandenen Krystallgestalt zwar in allen ihren entsprechenden Theilen beziehlich gleich ist, aber mit ihr nicht zur Deckung gebracht werden kann (nicht deckbare Hemiedrie), und zweitens in eine solche Hemiedrie, wo solche zwei durch Hemiedrie erzeugten Krystallgestalten zur vollkommenen Deckung gebracht werden können (deckbare Hemiedrie).

---

*) 50. Band. 88.

Delafosse hat versucht, das Auftreten der Hemiedrie auf die innere Structur, auf die Anordnung der physicalischen Moleküle zurückzuführen; die Art der Anordnung der Atome in den chemischen Moleküle lässt er dabei unbeachtet. Es ist allerdings wahrscheinlich, dass in mehreren Fällen, und so namentlich im Quarz die Erscheinung der Hemiedrie keine tiefere Ursache hat; aber oft hängt dieselbe mit der Anordnung der Atome in dem chemischen Molekül zusammen; letzteres ist sehr wahrscheinlich der Fall bei der Weinsäure.

In der schon erwähnten früheren Abhandlung über die Traubensäure habe ich einen Zusammenhang zwischen der nicht deckbaren Hemiedrie und der Erscheinung der molekülaren circularen Polarisation nachgewiesen, indem ich zeigte, wie die Richtung, nach welcher die Polarisationsebene eines Lichtstrahls beim Durchgange durch eine Lösung der beiden aus der Traubensäure erhaltenen Säuren (der Dextroracemsäure oder Weinsäure und der Lävoracemsäure, die ich aber jetzt kurzweg mit dem Namen der rechten und linken Weinsäure bezeichnen werde) abgelenkt wird, mit der Lage gewisser hemiedrischer Flächen genau zusammenhing. Es lag daher die Frage nahe: zeigen die Krystalle aller Substanzen, welche im flüssigen Zustande die Polarisationsebene drehen, eine nicht deckbare Hemiedrie? Oder umgekehrt: Hat eine nicht deckbare Hemiedrie stets eine circulare Drehung der flüssigen Lösung zur Folge?

Die Beobachtungen, welche im Folgenden mitgetheilt werden, beziehen sich auf das Asparagin, die Asparaginsäure, die Aepfelsäure, die Verbindung aus Traubenzucker und Kochsalz, und den ameisensauren Strontian.

I. *Asparagin.*

Menici, Pharmaceut in Pisa, erhielt 1844 schöne Krystalle aus dem Safte der im Dunkeln aufgeschossenen Wicke; er sandte dieselbe an Piria, der ihre Identität mit dem Asparagin aus dem Eibisch erkannte, und bald darauf neue Beobachtungen über diese Substanz, namentlich ihre Verwandlung in saures äpfelsaures und in bernsteinsaures Ammoniak bekannt machte. Ich habe mir das Asparagin für die nachfolgende Untersuchung auf folgende Weise verschafft. In einem grossen Keller liess ich 5 — 6 Centimeter hoch Gartenerde bringen, und säete gewöhn-

liche Wicke hinein. Nach zwei bis drei Wochen hatten die Stängel der Wicke, welche einfach ohne Verästelung und ungefärbt waren, eine Höhe von 40—60 Centimeter erreicht. Die Pflanzen wurden ausgerissen, mit vielem Wasser gewaschen, zerstossen und ausgepresst. Ich erhielt 70 Theile Saft auf 100 Theile, welcher nach dem Aufkochen sich klar und leicht filtriren liess, und 5—6 Grm Asparagin im Liter enthielt. Der Saft wurde abgedampft und das Asparagin setzte sich beim Erkalten in braunen Krystallen an, welche mit Wasser gewaschen und von Neuem zur Krystallisation gebracht wurden. — Piria giebt an, dass die in voller Luft und in directem Lichte gewachsene Wicke bei dem eben beschriebenen Verfahren eben so viel Asparagin liefere, als die im Dunkeln aufgeschossene Wicke; nur im Beginn und während der Entwickelung der Blüthe und Frucht verschwinde es. Ich säete, um mir auf diese Weise eine grössere Menge Asparagin zu verschaffen, Wicke in den Garten der Akademie zu Strassburg, und behandelte sie mehrere Tage vor ihrer Blüthe nach vorstehendem Verfahren; 200 Litres des erhaltenen braunen Saftes gaben mir nichts von Asparagin, und doch hätten sie bei gleicher Reichhaltigkeit mit dem Saft aus der im Keller gewachsenen Wicke mehr als 1 Pfd. reines Asparagin geben müssen. Dieser Gegenstand verdient also eine neue Untersuchung.

Die Krystalle des Asparagins sind hemiedrisch; sie bilden ein gerades Prisma mit rhombischen Basen, dessen scharfe Ecken durch vier Flächen abgestumpft sind. Ausserdem erscheinen auf zwei Seitenkanten der obern und untern Endfläche vier Abstumpfungsflächen, welche genugsam verlängert ein irreguläres Tetraeder bilden. Wenn man den Krystall so vor sich stellt, dass die Endflächen horizontal liegen und die langen Diagonalen derselben nach dem Beobachter zu gerichtet sind, so sieht man diese Abstumpfungsflächen oben nur auf der linken und unten nur auf der rechten Seite, auf der hintern Seite also umgekehrt. Es findet sich hier also der Fall der nicht deckbaren Symmetrie.

Bei der Untersuchung der Auflösung des Asparagins in Wasser oder Alkalien hinsichtlich seiner Beziehungen zum polarisirten Licht ergab sich, dass diese Auflösungen die Polarisationsebene nach links ablenken, während die Auflösungen

desselben in Säuren eine Drehung nach rechts bewirken. Da das Asparagin in kaltem Wasser sehr wenig löslich, und sein Drehungsvermögen nur schwach ist, so zeigt eine bei 8° bis 10° gesättigte wässerige Lösung in einer Röhre von 50 Centimeter Länge keine merkliche Drehung, selbst nicht bei Hinzunahme der Doppelplatte von Soleil. Eine bis 25° gesättigte Lösung liess die Drehung merklich wahrnehmen, welche bei einer heissen Lösung sehr deutlich wurde.

Bekanntlich verwandelt sich das Asparagin bei dem Sieden seiner Auflösung in Alkalien in Asparaginsäure und Ammoniak; durch Zusatz einer Säure schlägt sich die in Wasser sehr wenig lösliche Säure fast vollständig nieder. Diese Zersetzung des Asparagins in seinen alkalischen Lösungen beginnt schon in der Kälte, was man auch aus dem ammoniakalischen Geruche erkennen kann; zur vollständigen Durchführung derselben bedarf es aber der Siedhitze. Die Säuren bewirken die gleiche Zersetzung des Asparagins, sowohl in der Kälte als in der Hitze, aber nicht so schnell als die Alkalien.

Ein sehr gutes Verfahren die Asparaginsäure darzustellen, besteht darin, dass man eine Auflösung des Asparagins in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure u. s. w. zum Sieden erhitzt, und dann die Säure durch Marmor neutralisirt; die Asparaginsäure setzt sich in kleinen Krystallen ab.

Das Asparagin löst sich unter geringer Erkältung sehr leicht in kaustischem Natron. Die Grösse der Drehung einer Lösung von 0,088899 Th. Asparagin und 0,911101 Th. Wasser, deren Dichtigkeit bei 8° 1,07883, betrug für die sogenannte Uebergangsfarbe (rothviolet) bei derselben Temperatur — 7°,5 nach links wenn man unter Grösse der Drehung oder dem Drehungsvermögen die Anzahl Grade versteht, um welche die Polarisationsebene abgelenkt wird, wenn die Flüssigkeit eine Länge von 100 Millim. hat, dividirt durch die Dichtigkeit und die in der Gewichtseinheit der Lösung enthaltene wirksame Substanz (s. die frühere Abhandlung Bd. 50. S. 98). Alle weiteren Angaben über das Drehungsvermögen der Polarisationsebene sind ebenfalls auf die angegebene Weise aus den Beobachtungen abgeleitet. Das Zeichen — bedeutet eine Drehung nach links, das Zeichen + nach rechts.

Das Asparagin löst sich sehr leicht in Ammoniak; lässt man die Lösung in Berührung mit der Luft stehen, so verliert sie

ihr Ammoniak und das Asparagin setzt sich in ausserordentlich klaren Krystallen ab. Das Drehungsvermögen einer Lösung aus 0,127188 Th. Asparagin, und 0,872812 Wasser, welche bei 18°, die Dichtigkeit 1,01548 besass, war bei eben dieser Temperatur — 11°,18, also auch links, aber bedeutend grösser als das der Lösung in Natron.

Obwohl das Asparagin, wie schon erwähnt, bei seiner Auflösung in Säuren nahe dieselbe Einwirkung wie in den Alkalien, nur in längerer Zeit erfährt, so verhalten sich seine Auflösungen in Säuren doch in Bezug auf das Drehungsvermögen anders als seine Auflösungen in Alkali. Während die letztern schwach links drehen, zeigen erstere eine weit stärkere Drehung nach rechts. Als in 0,88917 Th. Salpetersäure von 14° B und der Dichtigkeit 1,1102 bei 22°, 0,11083 Th. Asparagin aufgelöst wurde; so zeigte die Lösung, deren Dichtigkeit bei 22° 1,1363 war bei eben dieser Temperatur das Drehungsvermögen + 35°,09. Als 0,111253 Th. Asparagin in 0,888747 Th. Chlorwasserstoffsäure von 9°,5 B bei 23°,5 und einer Dichtigkeit von 1,0706 bei 23° aufgelöst wurde, so gab die Lösung von der Dichtigkeit 1,10268 bei der Temperatur von 21°,2, bei derselben Temperatur das Drehungsvermögen + 34°4. Die Auflösung des Asparagins in Schwefelsäure von 20°,5 B gab das Drehungsvermögen +35°,42 rechts, die Auflösung desselben in Citronensäure, welche 20,58 auf 100 Th. krystallisirte Säure enthielt, gab das Drehungsvermögen + 12°,5 rechts. Das Asparagin ist weniger löslich in Citronensäure als in Mineralsäuren.

II. Asparaginsäure.

Die Asparaginsäure ist weniger löslich im Wasser als das Asparagin; die wässerige Lösung liess sich also nicht in Bezug auf das Drehungsvermögen untersuchen. Diess geschah aber mit den Lösungen in Alkalien und Säuren; die Lösungen in Alkalien drehen links, die Lösungen in Säuren rechts, und zwar verhältnissmässig stärker. Die Erscheinungen sind also analog wie bei dem Asparagin. Eine Lösung aus 0,9589 Th. Ammoniakflüssigkeit (enthaltend 9 Th. NH_3 auf 100) und 0,0402 Asparaginsäure, deren Dichtigkeit 1,0230 war, zeigt ein Drehungsvermögen — 11°,67. Eine Lösung von 0,90009 Theil. Aetznatron und 0,09991 Th. Asparaginsäure, deren Dichtigkeit bei 23° 1,0794 war, gab das sehr geringe Drehungsvermögen von — 2°,22 (wegen

der Kleinheit nur annähernd richtig). Eine Lösung aus 0,949057 Th. Chlorwasserstoffsäure von 9°,5 B und 0,050943 Asparaginsäure, welche bei 22° die Dichtigkeit 1,08924 hatte, gab das Drehungsvermögen +27°,68 (sehr nahe).

Beim Kochen der Auflösung des Asparagins in Salpetersäure verwandelt sich das Asparagin vollständig in Asparaginsäure; das Drehungsvermögen verändert sich bei dieser Verwandlung. Eine Auflösung von 0,171752 Asparagin in 0,828248 Salpetersäure von 36° B, welche bei 21°,2 die Dichtigkeit 1,3303 besass, in einer 220 Millim. lange Röhre angewandt, drehte die Polarisationsebene (für die Uebergangsfarbe) um 19°,53 rechts, wenn der Versuch unmittelbar nach der Lösung angestellt wurde. Als eine gleiche Lösung längere Zeit in einem Destillirapparate im Sieden erhalten, das Uebergegangene wurde zurückgegossen und ein am ursprünglichen Volumen fehlendes Kubikcentimeter durch Salpetersäure von gleicher Stärke ergänzt wurde, so lenkte sie in derselben Röhre die Polarisationsebene nur noch um 13°,68 nach rechts ab.

III. Aepfelsäure und äpfelsaure Salze.

Das Asparagin lässt sich betrachten als das Amid der Aepfelsäure, und man kann auch dasselbe durch Behandeln mit Untersalpetersäure in Ammoniak und saures äpfelsaures Ammoniak umwandeln. Es war also nicht ohne Interesse die Aepfelsäure und ihre Salze auf die Drehung der Polarisationsebene zu untersuchen.

Aepfelsäure. Eine Lösung von 0,32907 Aepfelsäure [$C_8H_4O_8 . 2(HO)$] und 0,67093 Wasser, deren Dichtigkeit bei 10° 1,13603 war gab ein Drehungsvermögen —5°,0, also nach links. Nach Biot vermehrt ein Zusatz von Borsäure das Drehungsvermögen der Weinsäure beträchtlich und ändert auch die dieser Säure eigenthümliche Dispersion. Aehnlich wirkt die Borsäure auf die Aepfelsäure, nur weniger stark. Andere mineralische Säuren dagegen vermindern das Drehungsvermögen der Weinsäure (die Drehung des neutralen weinsauren Kalkes nach rechts wird durch Auflösung in Chlorwasserstoffsäure sogar in eine nach links verwandelt), ebenso wirken die mineralischen und organischen Säuren auf die Aepfelsäure, und suchen die Drehung von der linken nach der rechten überzuführen. Das Drehungsvermögen

der Weinsäure erhöht sich nach Biot merklich mit dem Zusatze von Wasser und mit der Temperatur; analog scheint sich auch die Aepfelsäure zu verhalten. Die genauere Untersuchung ist wegen der Kleinheit der Drehung mit Schwierigkeit verbunden.

Saures äpfelsaures Ammoniak. Eine Lösung von 0,230252 sauren äpfelsauren Ammoniak und 0,769748 Wasser, welche bei 8° eine Dichtigkeit von 1,09793 hatte, zeigt bei 20° ein Drehungsvermögen —7°,22, also nach links. Durch Uebersättigung mit Ammoniak bleibt die Drehung links. Als aber eine Lösung von 0,268028 sauren äpfelsauren Ammoniak u. 0,731972 reine Salpetersäure von 21° B, welche bei 21°,5 eine Dichtigkeit von 1,23142 hatte, bei 20° untersucht wurde, so ergab sich ein Drehungsvermögen von +5°,6, also nach rechts. Wenn man saures weinsaures Ammoniak in Salpetersäure auflöst, so verändert sich die Drehung nach rechts und strebt nach links überzugehen; umgekehrt, wenn man das entsprechende Salz der linken Weinsäure (der Lävoracemsäure) in der mineralischen Säure auflöst, so strebt die Drehung nach rechts überzugehen.

Zu diesem Versuche muss eine sehr sorgfältig bereitete, namentlich von allen organischen und mineralischen Säuren freie Aepfelsäure angewendet werden, weil sonst durch diese das Drehungsvermögen geändert wird.

Ich habe in meiner frühern Abhandlung nachgewiesen, dass die meisten Krystallformen der weinsauren Salze gewisse principale Flächen haben, welche nahe auf dieselbe Weise gegeneinander geneigt sind; alle diese Formen lassen sich zurückführen auf grade oder nur sehr wenig schiefe Prismen, mit rechtwinkliger Basis. Zwei Dimensionen dieser Prismen bleiben nahe dieselben. Aehnliches findet sich auch wieder bei den Formen des sauren äpfelsauren Ammoniaks und sauren äpfelsauren Kalis. Bei den weinsauren Salzen ist der Winkel der Endfläche gegen die eine Seitenfläche nahe 90°, der Winkel zwischen der Endfläche und der Abstumpfungsfläche der zwischen der Endfläche und der oben angeführten Seitenfläche liegenden Kanten nahe 130°. Beim sauren äpfelsauren Ammoniak und Kalk ist das Prisma ein grades mit rechtwinkliger Basis, der erste der vorher bezeichneten Winkel ist also genau = 90°, der zweite ist beim sauren äpfelsauren Ammoniak = 125° 45', und beim

sauren äpfelsauren Kalk = 133° 5'. Hemiedrische Flächen habe ich bis jetzt noch nicht wahrgenommen. Daraus folgt aber nicht, dass sie unter geeigneten Bedingungen sich nicht bilden können.

Aepfelsaurer Kalk. Der saure äpfelsaure Kalk ist sehr wenig löslich im Wasser, so dass eine bei 8° gesättigte Lösung in einer Röhre von 500 Millim. Länge nur eine Drehung von $^1/_2$° nach links gab. Wird er in Ammoniak aufgelöst, so erzeugt er eine Drehung nach rechts, welche dadurch entsteht, dass der neutrale äpfelsaure Kalk nach rechts dreht.

Krystalle von neutralem äpfelsauren Kalk erhält man durch Auflösen des sauren Salzes in Ammoniak und Hinstellen zur Krystallisation, die nach 24 Stunden sehr reichlich eingetreten ist. Diess Salz ist fast unlöslich in Wasser. Löst man es in Chlorwasserstoffsäure und setzt Ammoniak im Ueberschuss zu, so braucht es lange Zeit zum Krystallisiren, ähnlich wie der weinsaure Kalk. Die Form des neutralen äpfelsauren Kalks ist hemiedrisch, und ich werde sie in einer spätern Abhandlung genauer beschreiben. Aufgelöst in Chlorwasserstoffsäure bewirkt er eine Drehung nach rechts; ebenso wenn diese Lösung mit Ammoniak übersättigt wurde. Linker weinsaurer Kalk (also lävoracemsaurer), der links dreht, giebt durch Auflösung in Chlorwasserstoffsäure eine Drehung nach rechts, durch Sättigen der Säure wird die Drehung wieder rechts, während sie bei dem äpfelsauren Kalk in beiden Fällen rechts bleibt.

Aepfelsaures Zinkoxyd. Das neutrale äpfelsaure Zink dreht rechts.

Aepfelsaures Antimonoxyd-Ammoniak. Das Antimonoxyd vermehrt sehr bedeutend das Drehungsvermögen der Weinsäure; wenn nach Biot das neutrale weinsaure Ammoniak ein Drehungsvermögen von 29° nach rechts zeigt, so beträgt dasselbe für das weinsaure Antimonoxyd-Ammoniak 119°, 75 nach rechts. Auch das Drehungsvermögen des sauren äpfelsauren Ammoniaks wird durch seine Verbindung mit dem Antimonoxyd beträchtlich vermehrt, aber während das saure äpfelsaure Ammoniak links dreht, dreht das weinsaure Antimonoxyd-Ammoniak rechts. Kocht man die Lösung von saurem äpfelsaurem Ammoniak, welche nach *links dreht*, einige Augenblicke mit Antimonoxyd, so zeigt die

filtrirte Flüssigkeit eine starke Drehung nach rechts. Ueberlässt man diese Flüssigkeit der freiwilligen Verdampfung, so erhält man voluminöse Krystalle von äpfelsaurem Antimonoxyd-Ammoniak, welche sehr entwickelte hemiedrische Flächen zeigten. Durch längeres Sieden geht nicht das ganze saure äpfelsaure Ammoniak mit dem Antimonoxyd in Verbindung; ein Theil bleibt frei und setzt sich zwischen die Krystalle des Doppelsalzes ab. Seine Trennung ist oft schwierig. Aus einer Lösung von 0,068452 äpfelsaurem Antimonoxyd-Ammoniak und 0,931548 Wasser, welche bei 16° die Dichtigkeit 1,03513 hatte, ergab sich bei 17° das Drehungsvermögen des Doppelsalzes zu + 115°, 47, also nach rechts. Setzt man zur Lösung dieses Doppelsalzes Schwefelwasserstoff-Ammoniak bis zum Wiederauflösen des Niederschlags, und verdampft dann, um alles Schwefelwasserstoff-Ammoniak zu verjagen und das Schwefelnatrium frei zu machen, so zeigt die filtrirte Flüssigkeit wieder eine Drehung nach links, ein Beweis, dass das saure äpfelsaure Ammoniak wieder hergestellt ist.

Folgerungen. Die über die Aepfelsäure und ihre Salze mitgetheilten Beobachtungen müssen ein grosses Interesse erregen; sie weisen auf innige Beziehungen hinsichtlich der unsymmetrischen molekularen Bildungen zwischen der Weinsäure und der Aepfelsäure hin. Es ist sehr wahrscheinlich, dass bei der Aepfelsäure und einer der beiden Weinsäuren (der Dextro- und der Lävoracemsäure) eine übereinstimmende Gruppirung ihrer Atome sich findet, natürlich mit der Modification, welche die Verschiedenheit der Zusammensetzung dieser Säuren erzeugen kann. Wir haben in der That bemerkt, dass eine starke Analogie zwischen der drehenden Kraft der Weinsäuren und der Aepfelsäure vorhanden ist, wir haben andererseits gesehen, dass zwischen den krystallinischen Formen des äpfelsauren und weinsauren Ammoniaks eine auffallende Beziehung stattfindet; nur ist es schwer nachzuweisen, ob die molekulare Gruppirung der Aepfelsäure gemeinschaftlich ist mit der rechten oder der linken Weinsäure. Zwischen den entsprechenden Lösungen der beiden Weinsäuren existirt nur der Unterschied im Sinne der Drehung, aber der Sinn dieser Drehung nähert die apfelsauren Salze bald der rechten, bald der linken Weinsäure. Nichts ist übrigens beweglicher als der Sinn dieser Drehung; scheinbar sehr schwache Einflüsse verändern die Drehung von rechts nach links und um-

gekehrt, wie z. B. die vorstehenden Beobachtungen über das Asparagin und die Asparaginsäure zeigen.

Es wäre auch möglich, dass in der Aepfelsäure und folglich auch in den beiden Weinsäuren zwei unsymmetrische molekuläre Gruppirungen existirten, die beide fähig wären, die Polarisationsebene zu drehen; und dass unter gewissen Einflüssen die eine dieser Gruppirungen die andere hinsichtlich der Drehung überwände; dann würde die Aepfelsäure sich bald der einen, bald der andern Weinsäure zu nähern scheinen.

Diese Idee, welche aus der Thatsache der vorhandenen molekulären Beziehung zwischen der Aepfelsäure und der einen oder der andern der beiden Weinsäuren sich ergeben hat, widerspricht durchaus nicht den Erscheinungen, welche uns der Organismus darbietet. In allen Pflanzen, in welchen man Aepfelsäure findet, findet man auch Weinsäure und umgekehrt, vielleicht bedient sich die Natur der einen dieser Säuren um die andere zu bilden. Diese Bemerkung könnte uns leicht zu dem Schlusse geneigt machen, dass die in Frage stehende molekuläre Gruppirung übereinstimmend wäre bei der Aepfelsäure und der gewöhnlichen rechts drehenden Weinsäure; denn diese rechts drehende Weinsäure findet sich in den sauren Früchten in Begleitung der Aepfelsäure. Ich habe namentlich aus den grünen Trauben, welche an rechts drehender Weinsäure so reich sind, eine beträchtliche Quantität Aepfelsäure, welche identisch mit der aus den Vogelbeeren war, ausgezogen.

Diese Schlüsse, welche indess noch die Controle der Erfahrung erfordern, gewinnen eine ganz besondere Wichtigkeit, wenn man sich an die Beziehungen erinnert, welche zwischen den Reihen der rechts und links drehenden Weinsäure stattfinden. Alle Producte, erzeugt durch die rechts drehende gewöhnliche Weinsäure, kann man auch erhalten durch die links drehende; es giebt kein rechts drehendes weinsaures Salz, welches nicht sein entsprechendes in der Reihe der links drehenden Säure hätte. Zwei so entsprechende weinsaure Salze haben stets dieselbe Zusammensetzung, dieselbe Krystallform mit denselben Winkeln (nur die Lage der hemiedrischen Flächen macht den Unterschied), dieselbe Doppelbrechung, dasselbe specifische Gewicht, dieselbe Löslichkeit. Wenn nun zwischen der rechten *Weinsäure und* der Aepfelsäure aus den Vogelbeeren eine Ueber-

einstimmung in der molekulären Gruppirung herrschte, so müsste man schliessen auf eine solche Uebereinstimmung der molekulären Gruppirung zwischen der linken Weinsäure, und einer noch unbekannten Aepfelsäure, welche sich zu der jetzt bekannten Aepfelsäure verhalten würde wie die linke Weinsäure zur rechten. Es würde also zwei Aepfelsäuren geben, eine rechts und eine links drehende, wie es zwei Weinsäuren giebt; und wenn die Natur jetzt die rechts drehende Weinsäure mit der jetzt bekannten Aepfelsäure bildet, so wird sie die linke Weinsäure mit der unbekannten Aepfelsäure, auf deren Dasein wir durch die Schlüsse geführt würden, bilden. Traubensäure würde da entstehen, wo die Natur rechts und links drehende Weinsäure vereinigt.

Fumarsäure. Pelouze hat zuerst mit Sicherheit die Entstehung zweier Säuren, der Maleïn- und Paramaleïnsäure durch die trockne Destillation der Aepfelsäure nachgewiesen. Demarçay zeigte später, dass die Paramaleïnsäure chemisch identisch ist mit der Fumarsäure aus dem Erdrauch. Fumarsaures Ammoniak, dessen Säure aus der Aepfelsäure nach dem Verfahren von Hagen bereitet war, zeigte keine Spur von Drehung der Polarisationsebene, und eben so wenig das gleiche Salz, gebildet aus der Säure des Erdrauchs. Beide Salze, das aus der Aepfelsäure und das aus dem Erdrauch dargestellte, hatten übrigens gleiche Krystallformen. Hemiedrische Flächen zeigten sie nicht. Beiläufig mag bemerkt werden, dass man bei der Darstellung der Fumarsäure aus dem Erdrauche den Saft dieser Pflanze nach dem Klären durch Aufkochen und Filtriren mit einem Ueberschuss von essigsaurem Bleioxyd versehen, und sogleich durch Leinwand filtriren muss. Der sehr reichliche Niederschlag nämlich, welcher sich sogleich bildet, ist nicht fumarsaures Bleioxyd; letzteres ist ein körniges Salz, das sich trotz seiner Unlöslichkeit im Wasser erst einige Zeit nach dem Filtriren der Flüssigkeit absetzt.

Maleïnsäure. Eine sehr wenig concentrirte Lösung von maleïnsaurem Ammoniak zeigte keine Drehung der Polarisationsebene; doch bedarf der Versuch einer Wiederholung, weil die Lösung zu schwach war.

Pyroweinsäure. Pyroweinsaures Ammoniak gab ebenfalls keine Drehung der Polarisationsebene.

IV. Verbindung des Traubenzuckers mit dem Kochsalz.

Die von Calloud entdeckte Verbindung des Traubenzuckers mit dem Kochsalz hat nach Peligot die Zusammensetzung $C_{24}H_{24}O_{24}NaCl + 2(HO)$. Man erhält sie am leichtesten aus dem diabetischen Harn; man dampft denselben bis zur Syrupsdicke ein, löst darin Kochsalz auf, und überlässt die gefärbte Flüssigkeit in der kalten Jahreszeit lange Zeit der Krystallisation. Man erhält viele Krystalle, die man mit gewöhnlichem Weingeist, welcher noch mit dem zwei- bis dreifachen Volumen Wasser verdünnt ist, von dem umgebenden Syrup befreit. Eine neue Krystallisation liefert dann reine und ungefärbte Krystalle. Es ist daher nicht nöthig, zuvor den Harnzucker zu reinigen.

Die Krystallform des Harnzuckers selbst ist nicht zu bestimmen gewesen. Die Krystallform der Verbindung desselben mit dem Kochsalz gehört zum rhombischen System (nicht zum hexagonalen, wie in einigen Werken fälschlich angegeben wird) und ist hemiedrisch. Die Grundform, die übrigens nie vorkommt, ist ein grades rhombisches Prisma, dessen Winkel 120° 12′ und 119° 54′ sind. Seine scharfen Seitenkanten werden durch zwei mit der Axe parallele Flächen abgestumpft, wodurch ein sechsseitiges Prisma entsteht, das sehr nahe dem regelmässig sechsseitigen Prisma gleicht; durch die optische Untersuchung hat sich aber mit Bestimmtheit herausgestellt, dass die Krystalle nicht einaxig, sondern zweiaxig sind, dass also jenes sechsseitige Prisma durchaus nicht dem hexagonalen oder rhomboedrischen Krystallsystem angehören kann. Durch die Abstumpfung der Kanten dieses Prismas entsteht eine Figur, welche dem Dodekaeder gleicht. Ausserdem treten aber noch vier neue Flächen, welche zu einem irregulären Tetraeder gehören, auf den abwechselnden Kanten der obern und untern Endflächen der Grundform auf, und erzeugen dadurch eine nicht deckbare Hemiedrie. Das erwähnte Dodekaeder, versehen mit diesen hemiedrischen Flächen, bildet die vorkommenden Krystallformen, an welchen merkwürdiger Weise durch Zusammengruppirung mehrerer Krystalle zu einem, sechs von den Flächen der Dodekaeder die unsymmetrischen Flächen so tragen, dass dieselben bis zum gegenseitigen Durchschnitt verlängert ein Rhomboeder bilden, was um so leichter zu dem Irrthum, die Krystalle dem hexagonalen System zuzuweisen, führen konnte.

Dubrunfaut bemerkt zuerst, dass der krystallisirte Harnzucker gleich unmittelbar nach seiner Auflösung in Wasser untersucht fast ein doppelt so starkes Drehungsvermögen besitzt, als einige Stunden später; dieselbe auffallende Erscheinung fand ich bei der Verbindung aus Harnzucker und Kochsalz.

9,978 Grm. krystallisirter Harnzucker wurden in 100,062 Gr. Wasser von 17° gelöst, die Lösung war in 12 Minuten beendigt. 16 Minuten nach beendigter Lösung untersucht, erhielt man 41° 28′ Drehung der Polarisationsebene; innerhalb 7 Stunden verminderte sich diese Drehung anfangs rascher, dann langsamer bis auf 21° 60′, ohne dass die Dichtigkeit der Lösung, welche bei 17° 1,03925 war, sich änderte. Eine weitere Verringerung trat nicht ein. Diese constant bleibende Drehung ergiebt das Drehungsvermögen zu +47°,14 nach rechts.

Die Mutterlauge zeigt bei weiterer Verdünnung mit Wasser diese Erscheinung nicht; es ist durchaus nöthig, dass Krystalle der Verbindung gelöst werden. Merkwürdig ist, dass das Drehungsvermögen einer Auflösung dieser Krystalle, wenn es constant geworden ist, genau eben so gross ist, als wenn man eine gleiche Menge Harnzucker, wie in der Verbindung gelöst ist, sich in reinem Wasser aufgelöst befände. Auch ändert ein Zusatz von Kochsalz zu einer Harnzuckerlösung deren Drehungsvermögen durchaus nicht; nur durch die Verbindung im Acte der Krystallisation erfolgt eine solche Veränderung.

Nach dem Vorstehenden könnte man geneigt werden zu schliessen, dass die Verbindung von Harnzucker und Kochsalz nur im krystallisirten Zustande bestehen könne, dass sie aber durch Berührung mit Wasser getrennt würde; dieser Schluss ist aber nicht statthaft; denn da auch der krystallisirte Harnzucker für sich im Wasser gelöst eine Verringerung des Drehungsvermögens erleidet, so würde man auch hier zu der Annahme genöthigt sein, dass derselbe [$C_{24}H_{24}O_{24}$ + 4(HO)] in Gegenwart von Wasser sein Wasser verlöre. Uebrigens zeigt ein bei 100° getrockneter und dadurch von seinem Krystallisationswasser befreiter Harnzucker bei dem Auflösen in Wasser dieselbe Aenderung seines Drehungsvermögens mit der Zeit, als wenn er nicht bis 100° erhitzt worden wäre. Die Verringerung des Drehungsvermögens einer Lösung der krystallisirten Verbindung aus Harnzucker und Kochsalz geschieht in der Wärme viel schneller,

so dass eine Erhitzung bis 75° in wenig Minuten eine gleiche Verringerung bewirkt als eine Temperatur von 18° in mehreren Stunden.

V. *Ameisensaurer Strontian.*

Die Krystallform des ameisensauren Strontians ist ein grades Prisma mit rhombischer Basis, das auf seinen scharfen Ecken eine augitförmige Zuschärfung trägt. Ausserdem finden sich noch vier Flächen, welche bis zum Durchschnitt verlängert, ein irreguläres Tetraeder bilden, und also an den Krystallen eine nicht deckbare Hemiedrie erzeugen. Es giebt folglich für jeden dieser hemiedrischen Krystalle einen anderen, welcher in Bezug auf Winkel und Flächen mit dem ersten identisch, aber durch die Lage der hemiedrischen Flächen des Tetraeders mit ihm nicht zur vollständigen Deckung zu bringen ist. Ich will diese beiden Krystallformen, je nachdem diese Tetraederflächen, wenn die augitartige Zuschärfung am obern Ende auf den Beobachter zugewendet ist, am obern Ende vorn rechts oder links erscheinen, rechten ameisensauren und linken ameisensauren Strontian nennen. Merkwürdiger Weise finden sich bei jeder Krystallisation beide Arten von Krystallen mit einander vermengt; beim Umkrystallisiren bilden sich bald mehr von der einen Form, bald mehr von der andern; wodurch sich diese Krystalle von denen der rechten und linken Weinsäure sehr unterscheiden. Denn bei der Krystallisation des Doppelsalzes aus traubensaurem Kalk und Ammoniak bilden sich eben so viel rechte als linke Krystalle, und beim Auflösen und neuen Krystallisiren jeder Gattung gesondert, bildet die Auflösung der linken Krystalle nur wieder linke, und die Auflösung der rechten nur wieder rechte. Während die rechten und linken Weinsäuren eine Drehung der Polarisationsebene nach rechts oder links bewirken, beobachtet man in der Lösung des rechten und linken ameisensauren Strontians keine solche Drehung.

Die Ursache der Unsymmetrie in den Krystallen des ameisensauren Strontians verschwindet also mit ihrer Auflösung in Wasser. Man könnte glauben, dass die Stellung der Wasseratome*) in der molekulären Gruppe des krystallisirten Salzes die

*) [E]s enthielt übrigens der krystallisirte ameisensaure Strontian [s]ondern nur 2 Atome Wasser, ist also $C_2HO_3SrO + 2(HO)$.

Unsymmetrie bewirke, und dass eine Abscheidung derselben beim Auflösen diese Unsymmetrie verschwinden mache. Diese Annahme ist aber nicht zulässig, weil der ameisensaure Strontian, wenn er durch Erhitzen bis 100° sein Wasser verloren hat, beim Benetzen mit Wasser das verlorne unter Wärmeentwickelung (in einem Versuche erhöhte sich die Temperatur von 23° bis auf 40°) wieder aufnimmt.

Die nicht deckbare Hemiedrie der Krystalle des ameisensauren Strontians hat folglich ihren Grund nicht in der Anordnung der Atome in dem chemischen Moleküle, sondern in der Anordnung der physicalischen Moleküle in dem ganzen Krystall; Verlust der Krystallform zieht daher auch Verlust dieser Unsymmetrie nach sich. Aehnlich verhält sich der Quarz, der im krystallinischen Zustande eine Drehung der Polarisationsebene bewirkt, aber nicht im flüssigen. Wenn die Analogie mit dem Bergkrystall vollständig sein soll, so muss der ameisensaure Strontian im krystallisirten Zustande eine Drehung und zwar nach der Lage der Fläche bald nach rechts, bald nach links bewirken, wenn nicht das Vorhandensein zweier optischen Axen ein Hinderniss ist.

Es giebt übrigens noch eine Substanz, welche auch eine nicht deckbare Hemiedrie zeigt, ohne die Fähigkeit einer Drehung der Polarisationsebene des durchgehenden Lichtes zu besitzen, nämlich die schwefelsaure Magnesia. Beide, sowohl der schwefelsaure Strontian als auch die schwefelsaure Magnesia, haben eine Eigenthümlichkeit in ihrer Krystallform, welche erlauben, trotz der nicht deckbaren Hemiedrie, auch wenn sie nach der Auflösung der Krystalle noch fortbesteht, die Abwesenheit eines merklichen Drehungsvermögens anzunehmen. In beiden Krystallen dürfte ein Winkel nur um 1° ungefähr sich ändern, und die nicht deckbare Hemiedrie würde sich sofort in eine deckbare verwandeln. Beim ameisensauren Strontian beträgt der Winkel der augitartigen Zuschärfung 118° 20′, der Winkel der beiden Prismenflächen, auf welche diese Flächen der Zuschärfung aufgesetzt sind, 117° 3′. Betrüge der erstere auch 117° 3′, so würde die Hemiedrie, welche durch die Fläche des oben erwähnten Tetraeders entsteht, sofort deckbar. Ebenso wenn der Winkel des rhombischen Prismas bei der schwefelsauren Magnesia anstatt 91° nur 90° betrüge, also das Prisma ein quadrati-

sches wäre, so würde die durch die Flächen eines irregulären Tetraeders bewirkte nicht deckbare Hemiedrie sofort deckbar werden. Obwohl also die Hemiedrie des ameisensauren Strontians und der schwefelsauren Magnesia streng genommen nicht deckbar ist, so ist ihre Abweichung von der deckbaren Hemiedrie doch nicht bedeutend, und diese letztere besitzt die Eigenschaft der Drehung der Polarisationsebene, wenigstens nach der bisherigen Erfahrung nicht.

LII.

Ueber eine merkwürdige Structurveränderung bleihaltigen Zinnes.

Von

O. L. Erdmann.

(Vorgetragen in der K. S. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig.)

Bei einer Reparatur der alten Orgel in der Schlosskirche zu Zeitz, welche der Angabe nach aus dem 17. Jahrhunderte herrührt, fand der Orgelbauer Hr. Böhme die im Prospect stehenden Pfeifen des Principals zum Theil mit eigenthümlichen blatterartigen Auftreibungen bedeckt. Die Pfeifen waren bereits herausgenommen, zerschnitten und grossentheils eingeschmolzen, als Herr Dr. Grebel, Oberlehrer der Mathematik am dortigen Gymnasium, von der Sache Kenntniss erhielt. Indessen bekam derselbe noch ein etwas über 4 Fuss langes Stück der Pfeife *dis* aus der grossen Octave zu sehen, welches ringsherum mit mehr als 50 dergleichen aufgetriebenen Stellen bedeckt war, die ohne Ordnung, jedoch ziemlich gleichmässig vertheilt standen und von verschiedener Grösse, von der eines Silbergroschens bis zu der eines Thalers waren. Die aufgetriebenen Stellen waren blind und die Masse derselben durchaus krystallinisch und so bröcklig, dass die meisten schon beim Herausnehmen zerbrochen waren. Herr Dr. Grebel hat die besterhaltenen mit einem Theile der Umgebung herausschneiden und mir zukommen lassen, wobei die meisten Auftreibungen allerdings verletzt wurden, *einige aber* ziemlich vollkommen sich erhalten haben. Ausser-

dem verdanke ich ihm eine Partie von Bruchstücken von der Masse der zerstörten Auftreibungen. Herr Dr. Grebel theilt mir dabei mit, dass an der Pfeife mehrere ausgebesserte Stellen sich befanden, aus deren Grösse und Gestalt sich schliessen liess, dass die Pfeife schon früher einmal von ähnlichen Auftreibungen durch die Reparatur befreit worden ist.

Da die Auftreibungen sämmtlich von innen nach aussen sich so erheben, dass der Convexität auf der äussern Seite der Pfeife eine Concavität auf der innern entspricht und man also an einen Druck des Windes bei ihrer Entstehung denken könnte, so ist besonders zu erwähnen, dass sie am Körper der Pfeife, oberhalb des Labiums, vorkommen, in den bekanntlich kein Wind tritt. Die Ursache, dass die Auftreibung nach aussen erfolgte, liegt wohl darin, dass bei einer im Gefüge des Metalles eintretenden Veränderung das Volumen sich vergrösserte und die Masse sich nach der Seite des geringsten Widerstandes, also nach der convexen Seite der Pfeife erhob. Uebrigens erhielt ich später durch Herrn Böhme noch einige kleine Pfeifen der Orgel, an welchen der ganze Fuss bis auf eine kleine Entfernung vom Labium mit kleinen Pusteln dicht bedeckt erscheint und durch die ganze Masse krystallinisch und brüchig geworden ist, so dass sie kaum die geringste Biegung verträgt, ohne zu brechen. Am Labium und oberhalb desselben war das Metall geschmeidig.

Um die ganze äussere Erscheinung und die Beschaffenheit des Bruches der zuersterwähnten aufgetriebenen Stellen zu bezeichnen, brauche ich nur zu bemerken, dass sie mir beim ersten Anblicke den Gedanken erregten, es möge irgendwie Quecksilber an den aufgetriebenen Stellen in das Metall eingedrungen sein und ein krystallinisches Amalgam gebildet haben. Die gleich flachen Blasen erhobenen krystallinischen Stellen erscheinen matt und von röthlich bleigrauer Farbe auf dem weissen glänzenden Grunde des Zinnes. Sie zeigen eine vollkommen scharfe, fast kreisrunde, doch etwas ausgezackte Begrenzung. Einige der aufgetriebenen Stellen berühren sich im Umfange und verfliessen zu einer einzigen. Der Scheitel der Auftreibung erhebt sich bei der grössten der mir vorliegenden ganz erhaltenen von etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll Durchmesser ohngefähr um $\frac{1}{2}$ Zoll über die unveränderte Zinnfläche. Vom Scheitel nach dem Umfange verlaufen stärkere und feinere Risse, die oben weiter sind, aber wohl erst bei der

Herausnahme und Versendung entstanden sein mögen; die meisten Ausbauchungen sind oben eingebrochen, so dass mehr oder weniger weite Löcher in der Masse der aufgetriebenen Stellen entstanden sind, auf welche die Spitzen der stehen gebliebenen, durch die Risse gebildeten keilförmigen Absonderungen gerichtet erscheinen. Im Bruche erscheint die Masse der veränderten Stellen zinnweiss, krystallinisch, glänzend. Unter dem Mikroskope sind keine bestimmten Formen darin zu erkennen, nur eine durchaus schuppig krystallinische Structur.

Zum Theil hat sich die krystallinische Masse in zwei Platten, parallel den Oberflächen, getrennt, indem sich die äussere Fläche etwas weiter ausgebaucht hat als die innere. Die krystallinische Masse ist so zerbrechlich, dass sie mit Leichtigkeit aus der dehnbaren Umgebung des unveränderten Metalles durch den Druck des Fingers sich herausbrechen und bis zu einem gewissen Grade zerbröckeln lässt. Kleinere Fragmente, in welchen keine Risse vorhanden sind, lassen sich schwerer zerbrechen und zeigen auch eine gewisse Biegsamkeit.

Die beschriebene Beschaffenheit des Zinnes konnte vielleicht durch irgend eine chemische Einwirkung entstanden sein, und in diesem Falle war zu erwarten, dass durch vergleichende Analysen des veränderten und des unveränderten Metalles die Art der stattgehabten Einwirkung sich würde ermitteln lassen. Ich habe deshalb einen Theil des vollkommen unveränderten Metalles einer Pfeife, so wie die krystallinische Masse einer darauf befindlichen Auftreibung analysirt. Ausser Zinn und Blei liessen sich in beiden nur Spuren von Eisen nachweisen.

1) 2,0065 Gr. des ductilen Metalles gaben mit Salpetersäure behandelt 2,459 Gr. Zinnoxyd = 1,933 Gr. Zinn und durch Behandlung der vom Zinnoxyde getrennten Flüssigkeit mit Oxalsäure und Ammoniak u. s. w. 0,082 Gr. Bleioxyd = 0,076 Gr. Blei (Summe: 2,009). In 100 Theilen der Legirung waren also enthalten:

96,23	Zinn
3,77	Blei
100,00	

2) Die krystallinische Masse wurde durch Erwärmen mit *sehr verdünnter* Essigsäure und dann mit sehr verdünntem Kali

von allem etwa anhängenden und in die Risse eingedrungenen Staube und dem Anlaufe gereinigt. Die Essigsäure nahm dabei höchst geringe Spuren von Blei auf. Die Farbe der Masse wurde durch diese Behandlung fast rein silberweiss. Beim Erhitzen vor dem Löthrohre schmolz sie übrigens und erschien nun vollkommen ductil.

2,957 Gr. der krystallinischen Masse gaben 3,623 Gr. Zinnoxyd = 2,8481 Gr. Zinn und 0,120 Gr. Bleioxyd = 0,1113 Gr. Blei (Summe: 2,9594). In 100 Theilen waren also enthalten:

96,31 Zinn
3,69 Blei.

Hiernach hat die krystallinische Masse, besonders wenn man berücksichtigt, dass Spuren von Bleioxyd ihr durch die Essigsäure entzogen worden waren, dieselbe Zusammensetzung als die ductile Legirung. Wenigstens fallen die kleinen Abweichungen zwischen beiden Analysen in die Grenzen der Versuchsfehler.

Es liegt demnach der Bildung jener Auftreibungen nur eine Structurveränderung zu Grunde, deren Ursache vielleicht in den Erzitterungen zu suchen ist, welche das Metall der Orgelpfeifen zu erleiden hat. Welcher begünstigende Umstand dahin gewirkt hat, dass gerade nur an einzelnen Stellen des Metalles das Krystallinischwerden eintrat, während dicht daneben das Metall ductil blieb, wird sich schwer ermitteln lassen und ich wage darüber keine Vermuthung. Jedenfalls dürfte aber die mitgetheilte Beobachtung nicht ohne Interesse in Bezug auf das von einigen Technikern noch immer bezweifelte Krystallinischwerden von eisernen Achsen, Radreifen u. s. w. sein, wenn dieselben, wie beim Eisenbahnbetriebe, fortwährenden Erschütterungen ausgesetzt sind.

LIII.
Ueber das Verhalten der Mellithsäure bei höherer Temperatur.

Von

O. L. Erdmann.

(Vorgetragen in der K. S. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig.)

Man hat bisher angenommen, dass die Mellithsäure bei höherer Temperatur zum Theil unverändert sublimire. Diess ist jedoch nicht der Fall. Das beim Erhitzen der Mellithsäure sich bildende Sublimat ist eine neue Säure, welcher ich den Namen *Pyromellithsäure* gegeben habe. Um die grösste Menge derselben zu erhalten, muss man freie Mellithsäure sehr langsam aus einer Retorte destilliren. Das sich bildende Sublimat schmilzt und fliesst in ölartigen farblosen Tropfen in den Hals der Retorte ab, wo es zu einer weissen strahlig-krystallinischen Masse erstarrt. In der Retorte bleibt Kohle zurück, deren Menge um so grösser ist, je rascher man erhitzt hat. Mit der Pyromellithsäure geht Wasser über. Die bei der Destillation sich bildenden Gase bestehen grösstentheils aus Kohlensäure, welche von einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorbaryum bis auf einen kleinen Rest verschluckt wird, der angezündet mit blauer Flamme wie Kohlenoxydgas verbrennt.

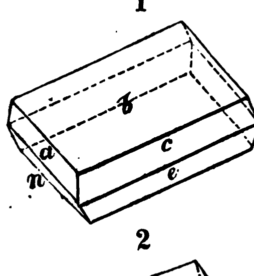
Eine andere Darstellungsweise der Pyromellithsäure, welche sich auf die Unzersetzbarkeit derselben durch Schwefelsäure gründet, besteht darin, dass man mellithsaure Salze, z. B. mellithsaures Natron oder mellithsaures Kupferoxyd, mit concentrirter Schwefelsäure bei allmählich gesteigerter Temperatur destillirt. Die Pyromellithsäure destillirt mit Schwefelsäure über, von welcher sie leicht durch Krystallisiren getrennt werden kann. Bei der Destillation entwickelt sich viel Kohlensäure, etwas Kohlenoxydgas und zuletzt schweflige Säure. In der Retorte bleibt, wenn die Hitze am Schlusse bis zum Glühen gesteigert worden ist, das schwefelsaure Salz der Basis des angewandten Salzes fast ohne alle Beimengung von Kohle zurück.

Die Pyromellithsäure ist in kaltem Wasser wenig, in heissem

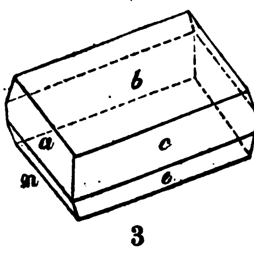
reichlich löslich, daher sie durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden kann. Um die Säure vollkommen rein zu erhalten, ist es am besten, sie an Natron zu binden und das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Natronsalz durch Salpetersäure oder Salzsäure zu zersetzen. Die wässerige Lösung der Säure besitzt eine stark saure Reaction und sehr sauren Geschmack. 25,737 Grm. einer in der Siedhitze gesättigten und auf 16° abgekühlten wässerigen Lösung gaben 0,363 Grm. bei 120° getrockneter Säure. 100 Wasser nehmen demnach bei 16° 1,42 Grm. getrocknete Säure auf. Aus der heissgesättigten Lösung krystallisirt die Säure in farblosen, glänzenden Tafeln, welche nach Herrn Prof. Naumann's im Folgenden mitgetheilter Bestimmung dem triklinoëdrischen Systeme angehören.

„Pyromellithsäure, triklinoëdrisch.

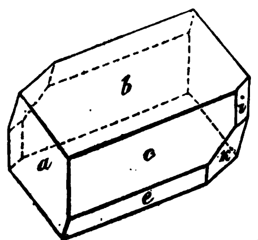
1



2



3



$b = {}_0P$
$c = \infty P^1$
$a = \infty {}^1P$
$e = P_1$
$n = {}_1P$
$i = \infty \bar{P} \infty$
$k = {}_2\bar{P}\infty$

Die Krystalle erscheinen gewöhnlich wie rhombische oder rhomboidische Tafeln (etwa von 74 und 106°) mit zweireihig angesetzten Randflächen, also wie Fig. 1; man könnte sie auf den ersten Blick für Krystalle des rhombischen Systems nehmen, bestehend aus der Basis b und einer rhombischen Pyramide; an vielen Krystallen sind jedoch die Flächen a und c viel *breiter*, als die Flächen n und e, sie erscheinen wie Fig. 2, und erinnern dann zunächst an monoklinoëdrische Formen; endlich finden sich

an manchen Krystallen die Flächen e *ohne* die correlaten Flächen n, und ausserdem noch die Flächen i und k. Diese Ausbildungsweise lässt den *triklinoëdrischen* Character der Krystallreihe erkennen, welcher denn auch durch nachstehende Messungen vollkommen bestätigt wird, die freilich nur approximativ sind, da die gemessenen Krystalle nur höchstens $1^1/_2$ Linien gross, und nicht auf allen Flächen gut spiegelnd waren.

b : c = 111°	c : e = $140^3/_4$°
b : a = $94^1/_4$°	a : n = $147^3/_4$°
a : c = $76^1/_2$°	b : i = $99^3/_4$°
b : n = 62°	b : k = $76^1/_2$°
b : e = $71^3/_4$°	i : k = $156^3/_4$°
a : e = 73°	

Aus den Winkeln a : b, b : c und c : a berechnet sich der nach vorn liegende *ebene* Winkel der schiefen Basis zu 73° 47′, unter welchem also die Tafeln geschoben sind.“

In Alkohol ist die Pyromellithsäure sehr auflöslich. Von Salpetersäure, Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure wird sie im Sieden gelöst, ohne eine Zersetzung zu erleiden. Durch Wasser wird die Säure aus ihrer Lösung in Schwefelsäure gefällt. Selbst eine Mischung von Salpetersäure und Salzsäure kann von der Säure abgeraucht werden, ohne sie zu zersetzen.

Beim Erhitzen sublimirt die Pyromellithsäure und kommt dabei ins Schmelzen. Es ist dazu eine ziemlich hohe Temperatur erforderlich. Ein Theil wird dabei zersetzt und hinterlässt Kohle. Beim Erhitzen an der Luft entzündet sich die geschmolzene Säure und brennt mit leuchtender, russender Flamme.

Die wässerige Lösung der Säure giebt mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen weissen Niederschlag, mit den Lösungen anderer Salze giebt sie keine Fällungen.

Mit den Alkalien bildet sie krystallisirbare, in Wasser leicht lösliche, in starkem Alkohol unlösliche, in schwachem wenig lösliche farblose Salze. Die Lösungen dieser Salze, namentlich des Ammoniak- und Natronsalzes, zeigen folgende Reactionen.

Chlorbaryum giebt einen weissen, in siedendem Wasser unlöslichen Niederschlag.

Chlorcalcium erzeugt anfangs in der Kälte keinen Niederschlag. Später entsteht eine krystallinische Fällung von pyromel-

lithsaurem Kalk. Beim Erhitzen bildet sich der krystallinische Niederschlag sogleich. In siedendem Wasser ist er unauflöslich.

Schwefelsaures Kupferoxyd giebt in verdünnten Lösungen sogleich keinen Niederschlag, beim Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit und es entsteht eine krystallinische Fällung von pyromellithsaurem Kupferoxyd. Bei langem Stehen scheidet sich das Salz auch ohne Erhitzen allmählich in kleinen grünen Krystallen ab, die in siedendem Wasser unlöslich sind. Concentrirte Lösungen geben sogleich einen grünlichen pulverigen Niederschlag.

Essigsaures Bleioxyd bewirkt eine weisse, voluminöse, krystallinische Fällung, die in siedendem Wasser unlöslich ist.

Salpetersaures Silberoxyd giebt einen krystallinischen weissen Niederschlag, der in siedendem Wasser fast unlöslich ist. Beim Auswaschen mit Wasser geht er leicht milchig durch's Filter. Das pyromellithsaure Silberoxyd wird am Lichte nicht verändert. Beim Erhitzen brennt es mit Heftigkeit ab und hinterlässt eine voluminöse Kohle, die bei fortgesetztem Erhitzen an der Luft mit Zurücklassung von höchst fein zertheiltem Silber verbrennt. Beim Abbrennen des Salzes erzeugt sich nach Hrn. Prof. Hankel's mir mitgetheilter Beobachtung keine Electricität, das Salz gleicht also hierin dem mellithsauren Silberoxyd.

Schwefelsaures Zinkoxyd giebt in der Kälte sofort keinen Niederschlag. Nach längerem Stehen, so wie beim Erhitzen der Flüssigkeit bildet sich eine krystallinische Fällung.

Eisenchlorid giebt einen braungelben Niederschlag.

Schwefelsaures Eisenoxydul giebt bei abgehaltener Luft keinen Niederschlag.

Schwefelsaures Nickeloxydul und *schwefelsaures Kobaltoxydul* geben keine Niederschläge; beim Verdunsten der Flüssigkeit entstehen kleine Krystalle des Nickeloxydul- und Kobaltoxydulsalzes, erstere von grüner, letztere von rother Farbe.

Schwefelsaures Manganoxydul giebt keine Fällung.

Quecksilberchlorid erzeugt keine Veränderung.

Salpetersaures Quecksilberoxydul und *salpetersaures Quecksilberoxyd* geben weisse Niederschläge.

Goldchlorid bringt keine Fällung hervor.

Die Zusammensetzung und das Aequivalent der Pyromellithsäure wurden durch die Analyse des Silbersalzes, des Kalksalzes, des Bleisalzes und der freien Säure zu ermitteln gesucht.

Bei Bereitung der unlöslichen Salze mittelst des Ammoniaksalzes der Pyromellithsäure geschieht es leicht, dass das Product, wie diess auch bei Bereitung der mellithsauren Salze der Fall ist, etwas Ammoniaksalz einschliesst. In Folge dieses Umstandes gaben meine ersten Versuche zur Bestimmung des Aequivalents und der Zusammensetzung der Säure durch die Analyse des Silbersalzes kein genaues Resultat.

Als statt des Ammoniaksalzes zur Bereitung des Silbersalzes pyromellithsaures Natron angewendet wurde, fanden sich dagegen Spuren von Natron im Silbersalze. Man vermeidet diese Verunreinigung, wenn man, nach dem von Schwarz bei Bereitung der unlöslichen mellithsauren Salze angewendeten Verfahren das pyromellithsaure Alkalisalz in überschüssige siedende Lösung von salpetersaurem Silberoxyd eingiesst.

1) 1,4825 Grm. auf diese Weise bereitetes Silbersalz bei 120° im luftleeren Raume getrocknet, gaben in verdünnter Salpetersäure gelöst und mit Salzsäure gefällt 1,247 Grm. Chlorsilber = 1,0083 Grm. oder 68,01 p. C. Silberoxyd. Hieraus folgt das Aequivalent der Säure = 54,4.

Ich halte das Resultat dieses mit der grössten Sorgfalt und dem reinsten Material ausgeführten Versuches für das zuverlässigste, indessen kann ich nicht unbemerkt lassen, dass das Salz beim Trocknen, eben so wie bei den folgenden Versuchen, eine Spur von Bräunung zeigte und sich in Salpetersäure mit etwas röthlicher Färbung löste. Jedenfalls war aber die Veränderung, die es beim Trocknen erlitten hatte, nur eine sehr geringe, da der ganze Verlust beim Trocknen des Salzes nur etwa 6 Milligramme betrug.

2) 1,266 Grm. bei 120° getrocknet gaben 1,060 Grm. Chlorsilber = 0,85707 Grm. oder 67,7 p. C. Silberoxyd. Aequiv. = 55,3.

3) 2,362 Grm. bei 120° getrocknet gaben 1,977 Grm. Chlorsilber = 1,5985 Grm. oder 67,67 p. C. Silberoxyd. Aequiv. = 55,4.

Mehrere andere Versuche gaben mit den letzteren übereinstimmende Resultate. Es wurden dabei 67,64 — 67,58 p. C. Silberoxyd erhalten.

4) 1,2265 Grm. des in No. 1 angewendeten Salzes gaben *bei der Verbrennung* mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome

0,040 Grm. Wasser $= 0,004$ H $=$ 0,32%
0,801 Grm. Kohlensäure $= 0,2184$ C $=$ 17,81

5) 1,4365 Grm. gaben
0,040 Grm. Wasser $= 0,604$ H $=$ 0,28%
0,934 Grm. Kohlensäure $= 0,2547$ C $=$ 17,73

6) 1,169 Grm. gaben
0,0345 Grm. Wasser $= 0,0037$ H $=$ 0,31%
0,764 Grm. Kohlensäure $= 0,2083$ C $=$ 17,82%

Bei sämmtlichen Analysen wurde, wie man sieht, Wasser erhalten und es konnte bei der Verbrennung deutlich beobachtet werden, dass dieses Wasser erst bei der Verbrennung der Substanz selbst und insbesondere noch bei der Verbrennung der Kohle durch den Sauerstoffstrom sich bildete. Die Menge des dem erhaltenen Wasser entsprechenden Wasserstoffes beträgt auf 1 Aeq. der Säure ohngefähr $^1/_2$ Aeq. Betrachtet man zufolge dieses Umstandes, so wie der Entstehung der Pyromellithsäure aus einer wasserstofffreien Säure das erhaltene Wasser als zufällig und vielleicht von einer Verunreinigung des Salzes herrührend, so lässt sich die Zusammensetzung der Pyromellithsäure durch die Formel $C_5O_3 = 54$ ausdrücken.

		Ber.	Gef.
$C_5 =$	30	17,7	17,7 — 17,8
$O_3 -$	24	14,1	14,6 — 14,1
$AgO =$	116	68,2	67,7 — 68,01

Auf das gleiche Aequivalent wie das zuerst angeführte Silbersalz führte auch eine Analyse des Kalksalzes der Pyromellithsäure.

0,828 Grm. lufttrocknes krystallinisches Kalksalz bei 120—130° getrocknet verloren 0,204 Grm. $=$ 24,6 p. C. Wasser, d. h. etwas über $2^1/_2$ Aeq.

0,613 Grm. des getrockneten Salzes gaben mit Schwefelsäure erhitzt 0,505 Grm. schwefelsauren Kalk $=$ 0,20793 Gr. Kalk $=$ 33,92%, woraus das Aeq. $=$ 54,5.

Die Analyse der freien Pyromellithsäure gab folgende Resultate:

1) 0,965 Grm. krystallisirte Säure verloren bei 100° 0,119 Grm. Wasser $=$ 12,33 p. C.

2) 1,885 Grm. bei 120° getrocknet verloren 0,236 Grm. $=$ 12,53.

3) 0,846 Grm. getrocknete Säure gaben

0,179 Grm. Wasser $=0,0198$ H $=$ 2,34 %
1,4665 Grm. Kohlensäure $=0,3995$ C $=47,27$ %

4) 0,695 Grm. nochmals sublimirte getrocknete Säure gaben
0,151 Grm. Wasser $=0,01677$ H $=$ 2,41 %
1,2185 Grm. Kohlensäure $=0,3323$ C $=47,81$ "

Hiernach enthält die getrocknete Säure 1 Aeq. Wasser C_5O_3, HO

	Ber.	Gef. Mittel.
$C_5=30$	47,6	47,54
$H=1$	1,59	2,37
$O_4=32$	50,8	50,09

Der Ueberschuss im Wasserstoffgehalte ist sehr bedeutend, enthielte aber die Säure ausser dem Wasser noch 1 Aeq. Wasserstoff, so würde das Hydrat 3,12 p. C. Wasserstoff haben geben müssen.

Die krystallisirte Säure ist dem obigen zufolge $C_5O_4, HO + HO$.

Ber.	Gef.
12,36 % Wasser	12,33 — 12,53

Wenn die hier angenommene Formel der Pyromellithsäure richtig ist, so lässt sich die Entstehung derselben aus der Mellithsäure leicht erklären. Es liefern nämlich 2 Aeq. Mellithsäure $= C_8O_6$ ein Aeq. Pyromellithsäure C_5O_3 und die übrigbleibenden C_3O_3 entweichen theils als Kohlenoxydgas, theils zerfallen sie in CO_2 und Kohle, welche letztere bei der Behandlung mit Schwefelsäure oxydirt wird, so dass sich schweflige Säure und Kohlensäure bilden.

Indessen ist die Zusammensetzung des Bleisalzes der Pyromellithsäure, verbunden mit dem im Silbersalze gefundenen Wasserstoffgehalte wohl geeignet, die oben aufgestellte Formel zweifelhaft erscheinen zu lassen.

Mehrere Analysen von pyromellithsaurem Bleioxyd, das durch Fällung von pyromellithsaurem Ammoniak und pyromellithsaurem Natron mit essigsaurem Bleioxyd erhalten worden war, gaben keine genau übereinstimmenden Resultate. Sie lieferten 64,67 — 64,92 p. C. Bleioxyd, was auf ein Aequivalent über 60 führte, das sich mit dem aus dem Silbersalze und dem Kalksalze erhaltenen nicht vereinigen liess. Beim Glühen gaben diese Salze, obwohl sie vorher bei 130° getrocknet worden waren, Wasser.

Es wurde sodann essigsaures Bleioxyd mit freier Pyromellithsäure gefällt. Der weisse amorphe Niederschlag wurde im Vacuo *bei 120° getrocknet.*

1) 1,495 Grm. gaben 0,946 Grm. Bleioxyd und Blei. Das Blei betrug 0,0398 Grm. = 0,030 O, also im Ganzen 0,976 Bleioxyd.

In 100 Theilen:

Bleioxyd	65,22
Säure	34,78
	100,00

Das Aequivalent der Säure = 59,4.

2) Neue Bereitung. Das Salz wurde bei 200° getrocknet, welche Temperatur es ohne Zersetzung verträgt.

1,6327 Grm. gaben Bleioxyd und Blei 1,053, Blei 0,191 Grm. Bleioxyd = 1,067 Grm. = 65,34% Aeq. = 59,17.

3) dasselbe Salz. 1,3185 Grm. gaben 0,850 Grm. Bleioxyd und Blei, worin 0,136 Grm. Blei = 0,860 Grm. Oxyd = 65,23% Aeq. = 59,41.

4) 0,875 Grm. desselben Salzes gaben nach dem Trocknen bei 200°

0,048 Grm. Wasser	=	0,549%	H
0,565 Grm. Kohlensäure		17,55	— C

Das bei 200° getrocknete Bleisalz enthält hiernach ½ Aeq. Wasser. Zufolge dieses merkwürdigen Umstandes scheint es, dass die Pyromellithsäure als zweibasische Säure betrachtet und das oben angenommene Aequivalent verdoppelt werden müsse.

Die Säure würde dann sein $C_{10}O_6 + 2RO$ und das Bleisalz $C_{10}O_6 + 2PbO + HO$.

Nimmt man aber diese Zusammensetzung an, so können die bei der Analyse des Silbersalzes gefundenen Wasserstoffgehalte und der Wasserstoffüberschuss bei der Analyse der freien Säure nicht mehr als zufällig betrachtet werden. Der gefundene Wasserstoffgehalt stimmt so genau als möglich mit der Annahme eines Aequivalents Wasserstoff in der Säure überein. Letztere würde dann = $C_{10}HO_6$.

Ich stelle zur Vergleichung die nach dieser Formel berechneten Wasserstoffgehalte des Silber- und Bleisalzes so wie der freien Säure mit den gefundenen Mengen zusammen:

	Ber.	Gef. Mittel.
$C_{10}HO_6 + 2AgO$	0,29	0,30
$C_{10}HO_6 + 2HO$	2,36	2,37
$C_{10}HO_6 + 2PbO + HO$	0,58	0,54

Der Wassergehalt des Kalksalzes würde 5 Aeq. betragen.

Mit den gefundenen Aequivalenten stimmt die neue Formel natürlich ebenfalls besser, als die oben angenommene. Das aus der Formel $C_{10}HO_6$ sich ergebende Aequivalent ist = 109.

Gefunden wurden:

aus dem Silbersalze	108,8 — 110,8
aus dem Kalksalze	109
aus dem Bleisalze	109,4 — 109,8
im Mittel	109,5

Gegen die Annahme eines Wasserstoffgehalts in der Pyromellithsäure, dessen Quantitäts - Verhältniss zum Kohlenstoffe zwar ein seltenes aber keineswegs ohne Beispiel wäre, könnte man die Entstehung der Säure aus einer ohne allen Zweifel wasserstofffreien Säure geltend machen. In dieser Beziehung will ich einige Bemerkungen über das Verhalten der mellithsauren Salze in höherer Temperatur mittheilen, die, so ungenügend sie auch sonst sein mögen, doch für die Frage über Entstehung eines wasserstoffhaltigen Productes aus einer wasserstofffreien organischen Verbindung bei Gegenwart von Wasser, nicht ohne Interesse sind.

Beim Glühen mellithsaurer Salze an der Luft bemerkt man einen eigenthümlichen gewürzhaften einnehmenden Geruch, an Coumarin und Spiräaöl erinnernd. Schon vor mehren Jahren versuchten Marchand und ich, die bei der trocknen Destillation einiger mellithsauren Salze, besonders des mellithsauren Kupferoxyds sich bildenden Producte zu sammeln und genauer zu untersuchen. Indessen war die Ausbeute so gering, dass ich auch jetzt, nach Wiederholung der früheren Versuche, trotz eines beträchtlichen Aufwandes von Material, noch nicht im Stande bin, mehr als folgende Notizen über jene Producte zu geben.

Destillirt man mellithsaures Kupferoxyd, welches von allen versuchten Salzen die grösste Ausbeute an flüchtigen Producten gab, über der Flamme einer Spirituslampe aus einer mit langem Vorstoss versehenen Retorte, so entwickelt sich Wasser und im Halse der Retorte setzt sich ein Sublimat in gelblichen glänzenden Blättern ab. In das Rohr strömt ein weisslicher Dampf, welcher sternförmig gruppirte gelbliche Nadeln und Blätter absetzt, die von Wasser fortgeführt werden und sich in der Vorlage nebst einem zugleich sich bildenden ölartigen Körper, der in Tröpfchen mit dem Wasser übergeht, zu einer weichen Masse sich an-

sammeln. In der Retorte bleibt nach dem Glühen ein Gemenge von Kupferoxydul mit Kupfer zurück. Erwärmt man die übergegangene weiche Masse mit Wasser bis zum Sieden, so löst sich der grösste Theil darin auf, mit Zurücklassung eines schmierigen, einem verdickten fetten Oele ähnlichen Körpers von widrigem Geruche. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich weiche gelbe Nadeln aus. Werden sie zwischen Papier gepresst, so saugt dieses ein stark riechendes flüchtiges Oel ein, und ein gelblich-weisser krystallinischer Körper bleibt zurück, der durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Er ist fast geruchlos, flüchtig, schmelzbar, in Alkohol sehr leicht, in Wasser in der Kälte wenig, in der Wärme reichlich löslich. Zu besserer Trennung des Oels von dem krystallinischen Körper destillirt man das Gemenge beider mit Wasser. Zuerst geht mit dem Wasser nur das Oel über. Es besitzt frisch eine gelbliche Farbe und fast ganz den Geruch des Bittermandelöls. Es ist schwerer als Wasser. Beim Aufbewahren wird es allmählich bräunlich und sein Geruch ändert sich. Mehrere Personen fanden ihn dann dem des Zimmtöles ähnlich. Es ist entschieden kein Bittermandelöl, denn an der Luft verdunstet es mit Zurücklassung einer braungelben weichen Masse von saurer Reaction, in welcher aber durchaus keine Benzoësäure entdeckt werden konnte. Setzt man die Destillation der Producte mit Wasser fort, so geht mit dem Oele später auch der feste Körper über. Man muss deshalb die Destillation, nachdem der grösste Theil des Oeles überdestillirt ist, unterbrechen. Beim Erkalten scheidet sich aus der rückständigen Flüssigkeit das feste Product in gelblichweissen voluminösen krystallinischen Flocken ab, die man durch Erhitzen seiner wässerigen Lösung mit Thierkohle und Umkrystallisiren vollkommen entfärben kann. Obwohl die Ausbeute an diesen Körpern anscheinend nicht unbedeutend ist, so ergab sich doch nach der Reinigung, dass von etwa einem Pfunde mellithsaurem Kupferoxyd noch nicht 0,5 Gr. des weissen Körpers und wenig mehr von dem Oele erhalten worden waren. Unter diesen Umständen musste ich von einer genauen Untersuchung der Producte zur Zeit noch absehen. Nur davon habe ich mich überzeugen können, dass beide Producte bei der Verbrennung mit Kupferoxyd Wasser geben, folglich Wasserstoff enthalten.

Ich theile eine Analyse der festen Substanz mit, welche allerdings nur mit einer sehr geringen Menge derselben angestellt werden konnte.

0,184 Gr. welche einige Tage im Vacuo über Schwefelsäure gestanden hatten, gaben bei der Verbrennung 0,13826 Gr. Kohlensäure = 0,13826 C und 0,055 Gr. Wasser = 0,006 H.

Hiernach enthält die Substanz in 100 Theilen 75,14 Kohlenstoff und 3,3 Wasserstoff.

Die Zusammensetzung derselben lässt sich annähernd durch die Formel $C_{28} H_7 O_6$ ausdrücken

	Ber.	Gef.
C_{28}	75,3	75,14
H_7	3,1	3,3
O_6	21,5	21,56.

Jedenfalls beweist diese Analyse, dass die Substanz Wasserstoff enthält und zwar nicht als Wasser. Wollte man sogar die Wasserstoffmenge nur zu 6 Aeq. (= 2,8 ber. 2,7) annehmen, so würde die Verbindung als Kohlenstoff mit den Elementen des Wassers verbunden sich darstellen und die Annahme, dass der ganze Wasserstoff als Wasser darin existire, völlig ausschliessen *).

Hiernach erfolgt bei der Destillation der mellithsauren Salze eine Zersetzung, an welcher sowohl die Elemente der Mellithsäure als die des Wassers Theil nehmen.

Ich kann noch anführen, dass das relative Verhältniss zwischen Oel und dem krystallinischen Körper nach den Umständen bei der Destillation verschieden ausfällt. Bei der Destillation von lufttrocknem mellithsauren Kupferoxyd erhielt ich die krystallinische Substanz in grösserer Menge, als bei Anwendung eines feuchten Salzes, welches weit mehr Oel gab als früher erhalten worden war. Vollständig entwässerte mellithsaure Salze

---

*) Die äusserst geringe Menge von Substanz, welche zu meiner Verfügung stand, hat mir bisher nicht gestattet, weitere Versuche über die Natur derselben anzustellen. Es liegt gewiss die Frage sehr nahe nach den Beziehungen in welchen die erhaltenen Producte zu den von Ettling und Stenhouse untersuchten Producten der Destillation des salicyligsauren und des benzoësauren Kupferoxyds stehen. (Ann. d. Chem. u. Pharm. 53. 77.) Berechnet man aus der obigen Analyse die derselben ziemlich nahe entsprechende Formel $C_{14} H_3 O_3$ so scheint sich die Substanz dem *Parasalicyl* $C_{14} H_5 O_3$, und den verwandten Substanzen zu nähern.

würden natürlich die beiden Producte gar nicht liefern können. In der That gaben auch möglichst vom Wasser befreite Salze, z. B. schwach getrocknetes mellithsaures Bleioxyd beim Erhitzen nur wenig Dampf. Indessen ist es, wie Marchand und ich früher gezeigt haben *), fast unmöglich, die Salze der Mellithsäure vollkommen zu entwässern. Immer erschienen beim Glühen von getrockneten Salzen mit dem riechenden Dampfe Spuren von Wasser.

Die Salze der nicht reducirbaren Basen liefern die angegebenen Producte entweder gar nicht oder doch nur in Spuren. So giebt sie der Honigstein selbst nicht. Mellithsaurer Kalk liefert nur sehr geringe Mengen eines riechenden Dampfes, aus welchem sich keine wahrnehmbare Menge des festen oder flüssigen Products niederschlägt. Die Producte aus dem mellithsauren Kupferoxyd scheinen demnach durch den gleichzeitigen Einfluss der Wärme, des Wassers und des Sauerstoffs der Basis auf die Mellithsäure gebildet zu werden.

LIV.

Mittheilungen über ein muthmaasslich neues Metall, gefunden im Chromeisenstein von Rörås und in verschiedenen Eisenerzen durch Ullgren.

Von

Wallmark.

(Oefversigt of Kongl. Vetenskaps-Akadem Förhandl. 1850, Nr. 3. p. 55.)

Bei der Untersuchung eines Jemtländer Stabeisens auf die Anwesenheit von Phosphor fand Hr. Ullgren, dass die Eisenlösung in Säuren ein ganz abweichendes Verhalten gegen die Reagentien zeigte. Er suchte die Ursache davon zu erforschen und schied aus der Lösung etwas Magnesia, Thonerde, Mangan, Spuren von Kupfer, Titan und wie es schien, von Molybdän aus. Trotz dessen zeigte das von diesen Stoffen befreite Eisenoxyd

*) D. J. 43. 129.

dennoch dasselbe Verhalten. Später bei einer Untersuchung des Röras Chromeisens auf den Chromgehalt bekam er wieder ein Eisenoxyd, welches dem vorher erwähnten sehr glich. Er beschloss daher, dieses Oxyds Zusammensetzung genau zu untersuchen, und fand, dass es in manchen Fällen eine täuschende Aehnlichkeit mit dem gewöhnlichen Eisenoxyd hatte, in anderer Beziehung aber sich sehr bestimmt von ihm unterschied.

Dieses neue Oxyd erhielt Ullgren auf folgende Weise: er digerirte das feingepulverte Chromerz mit Salzsäure, verdampfte die grüngelbe Lösung zur Trockne, um die Kieselsäure abzuscheiden, und sättigte das Filtrat mit Schwefelwasserstoff. Es fiel ein geringer gelbgrauer Niederschlag, meist Schwefel, der Sicherheit halber aber wurde die Flüssigkeit mit Kali gesättigt, dann mit Schwefelnatrium gefällt und hierauf Salzsäure im Ueberschuss zugefügt; es blieb ein unbedeutender hellgelber Rückstand und die Lösung war schön grün, grösstentheils von Chromoxyd (zum Beweis dass Salzsäure aus dem Chromerz wohl $\ddot{\overline{C}}r$ auszieht). Die Lösung wurde hierauf mit chlorsaurem Kali und Salzsäure erwärmt, im Kochen durch grossen Ueberschuss von Kali gefällt, und der dabei erhaltene braungelbe Niederschlag nach dem Trocknen fein gerieben und im Platintiegel mit chlorsaurem Kali geschmolzen. In dem wässerigen gelbgefärbten Auszug dieser geschmolzenen Masse war nichts als Chromsäure und ein wenig Thonerde zu finden. Letztere führte darauf, dass der unlösliche braune Rückstand auch noch eine Spur Thonerde enthalten könne; deshalb wurde er mit Salzsäure gelöst, wieder mit kochendem Kali gefällt, gehörig ausgewaschen und wieder in Salzsäure gelöst. Diese Lösung gehörig verdünnt und mit hinreichender Menge von essigsaurem Natron verdünnt, liess beim Kochen ein rothbraunes, *nicht voluminöses und flockiges* Pulver fallen; während in ihr Mangan, Kalk, Talkerde und eine Spur Zink zurückblieben. Das ausgeschiedene Pulver in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak übersättigt, bildete nach dem Trocknen schwarzbraune Klumpen mit erdigem Bruch.

Ein Theil dieses Pulvers wurde in Salzsäure gelöst und im Kochen durch eine abgepasste Menge von Schwefelsäure zersetzt. Die zur Trockne abgedampfte Lösung bildete eine weissgelbe Masse kleiner Krystallschuppen, welche in Alkohol von 0,86 sp. G.

gelöst und mit dem sechsfachen Volum Aether vermischt wurden. In der sogleich milchig gewordenen Flüssigkeit setzten sich nach einer Stunde braungelbe ölähnliche Tropfen, zu einem dicken Syrup gesammelt, ab, die einen schwachen Stich ins Gelbe hatten und stark sauer reagirten. Nach dem Verdunsten des Alkohols und Aethers und Abscheiden brauner Flocken, lieferte die filtrirte Flüssigkeit bei langsamem Verdampfen weisse warzenförmige Krystallkörner, die bei Abwesenheit freier Säure mit Spiritus ausgewaschen werden konnten. Sie bildeten das schwefelsaure Salz des höchst wahrscheinlich neuen Oxyds, welches wegen der Aehnlichkeit mit dem Eisenoxyd vorläufig den Namen *Aridoxyd* (von Ἄρης — Mars) bekommen hat.

Der andere Theil des schwarzbraunen Pulvers wurde in Kirschrothglühhitze mit Wasserstoff, dann mit verdünnter Salpetersäure behandelt. Dabei löste sich ein Theil unter Gasentwickelung auf und diese Lösung enthielt nur Eisen; ein Theil blieb ungelöst in Gestalt eines schwarzbraunen magnetischen Pulvers, welches sich sehr langsam in Salzsäure ohne Gasentwickelung löste, also ein Oxyd war. Um hieraus das Metall zu erhalten, wurde es in die Höhlung einer Holzkohle geschüttet, mit etwas Cyankalium bedeckt und so in einem lutirten hessischen Tiegel der strengsten Weissgluth ausgesetzt. Man erhielt als Resultat ein eisengraues zusammengesintertes Pulver, mit ein Paar sehr kleinen eisengrauen Metallkörnern untermengt. Bei der Behandlung dieses Schmelzproducts mit verdünnter Salpetersäure löste sich eine sehr geringe Menge Eisen, und das zurückgebliebene Pulver war *nicht* mehr magnetisch. Es löste sich in warmer concentrirter Salzsäure ohne Gasentwickelung, war also eine *niedrigere Oxydationsstufe* des Aridiums, nicht reducirbar auf diese Weise, ähnlich wie Uranoxydul.

Als Merkmale für dieses neue Oxyd giebt Ullgren Folgendes an:

1) die bei gelinder Wärme verdunstete salzsaure Lösung giebt einen citronengelben, nicht krystallinischen, deliquescirenden Rückstand, ohne Entwickelung von Chlorgas. Anders das Eisen- und Ceroxyd.

2) Es giebt mit Schwefelsäure eine krystallisirbare Verbindung, die nach dem Glühen ein rothbraunes Pulver hinterlässt, welches

unter dem Mikroskop aus durchscheinenden rothen Krystallen besteht.

3) Die Lösung des Oxyds wird durch Schwefelwasserstoffgas in Oxydul reducirt, welches nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch Ammoniak weissgrau gefällt und sogleich lichtbraun wird, ohne das Farbenspiel des Eisenoxyduls durchzumachen.

4) Durch eine frisch ausgekochte Lösung von Kaliumeisencyanür wird Aridoxydullösung mit blass weissgrüner Farbe gefällt, welche allmählich in dunkleres Grün und darnach in Mittelblau übergeht. So mit Ammoniak übergossen wird der Niederschlag schön blau und verwandelt sich nur sehr langsam in einen graublauen. Das Eisencyanür so behandelt verwandelt sich dagegen augenblicklich in Oxydoxydulhydrat.

5) Aridoxydullösung wird *nicht* durch Galläpfelaufguss gefällt, nur beim Zusatz von essigsaurem Natron entsteht eine bleichrothe Fällung.

6) Neutrale Aridoxydlösung wird durch Galläpfelinfusion tief *indigoblau* gefärbt und bei Zusatz von essigsaurem Natron entsteht eine braun violette Färbung. Ganz anders verhalten sich Eisen und Cer.

7) In Aridoxydlösung entsteht durch Kaliumeisencyanür ein tief mittelblauer Niederschlag, der durch einen Ueberschuss des Fällungsmittels schmutzig blaugrün wird. Anders Eisen und Cer.

8) Durch frisch gelöstes Kaliumeisencyanid wird Aridoxydlösung blaugrün gefärbt und ein eben solcher Niederschlag bildet sich nach einer Stunde. Eisen wird braun gefärbt unter solchen Umständen, Cer fällt nicht.

9) Durch essigsaures Natron fällt sich Aridoxydlösung dunkel gelbbraun.

10) Durch Schwefelcyankalium wird Aridoxydlösung, wie Eisenoxydlösung, tief roth gefärbt, aber in ersterer erhält sich diese Farbe auch bei starkem Ueberschuss von Säure längere Zeit.

11) Mit kohlensaurem Natron giebt Aridoxydlösung einen lichtbraungelben Niederschlag und eine gelbe Lösung.

12) Durch Schwefelalkali fällt Aridoxydlösung schwarzgrün und die Flüssigkeit bleibt lange grün. Der Niederschlag ist in verdünnten Säuren leicht löslich.

13) Der Niederschlag durch kaustische Alkalien in Aridoxydlösungen gleicht dem in Eisenoxydlösungen sehr; aber er ist mehr gelb, wird nach dem Trocknen mehr erdartig und bildet geglüht ein graubraunes Pulver.

Verhalten des Aridoxyds vor dem Löthrohr.

Mit *Borax* auf dem Platindraht in der äussern Flamme giebt es in geringen Mengen eine gelbe Perle, die beim Erkalten farblos wird, in grössern Mengen eine braunrothe, nach dem Abkühlen gelbe Perle. In der innern Flamme entsteht mit wenig Oxyd eine lichtgrüne, nach dem Abkühlen farblose, mit mehr Oxyd eine schön grüne, nach dem Erkalten etwas unreinere Farbe.

Mit Aridoxyd stark gesättigtes *Phosphorsalz* giebt in der äussern Flamme eine in der Hitze tief dunkelrothe, erkaltet ganz farblose, schwach gesättigtes Salz giebt in der innern Flamme eine farblose, stark gesättigt und abgekühlt eine schwach braune Perle.

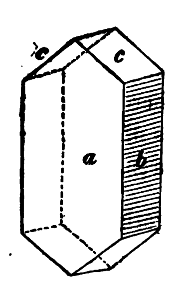
Mit *Soda* auf *Kohle* behandelt zieht es sich in die Kohle, man erhält aber beim Abschlämmen der gepulverten Kohle nichts Metallisches.

Mit hinreichender Menge *Soda* auf *Platindraht* schmilzt das Oxyd in der äussern Flamme zu einem in der Hitze durchscheinenden rothbraunen, nach dem Abkühlen licht braunfleckigen Glas, in der innern Flamme bleibt es farblos.

Ullgren wird, sobald er sich eine hinreichende Menge dieses Körpers verschafft hat, die Untersuchung weiter fortsetzen.

Um das krystallinische Destillationsproduct in grosser Menge darzustellen, mengte ich rohe Moringerbsäure mit einem gleichen Volumen Quarzsand und erhitzte das Gemenge in einer Retorte bei sehr gelindem Feuer. Die nach dem Erstarren der übergegangenen Flüssigkeit erhaltenen gelblich weissen Krystalle wurden durch Sublimation gereinigt; sie erscheinen dann als vollkommen weisse, krystallinische, ziemlich harte Masse. Ich nenne diese Substanz vorläufig *Brenzmoringerbsäure*. Das Verfahren von Stenhouse*), Pyrogallussäure darzustellen, war bei meiner Säure nicht anwendbar, weil die Brenzsäure aus der Moringerbsäure nicht sublimirt, sondern destillirt, und das Destillat erst nach einiger Zeit erstarrt.

Die Brenzsäure hat folgende Eigenschaften. Sie löst sich leicht in Wasser, leichter in Alkohol, schwer in Aether. Aus der wässrigen Lösung scheidet sie sich in kleinen glänzenden Krystallen aus. Herr Professor Naumann hatte die Gewogenheit, die Krystalle zu bestimmen und mir darüber folgendes mitzutheilen:



Krystallsystem rhombisch.
a : b = 90°
c : c = 116°

Die Flächen a sind etwas gekrümmt,
Die Flächen b horizontal gestreift,
Die Flächen c sind glatt und glänzend.

Die Krystalle stellen kleine *rectanguläre* Säulen mit einer, auf die *schmalen* Seitenflächen *gerade* aufgesetzten Zuschärfung dar.

Die aus Wasser umkrystallisirte Säure reagirt kaum merklich sauer, sie schmeckt etwas bitterlich und erinnert an phenylige Säure. Die wässrige Lösung reducirt Goldchlorid, salpetersaures Silberoxyd und Platinchlorid mit grosser Leichtigkeit, verändert Eisenoxydulsalze nicht und giebt mit Eisenchlorid oder Eisenoxydul-Oxydlösung eine dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Ammoniak, Kali und Barytwasser in eine dunkelrothe übergeht. Die Lösung der Säure in Kali oder Ammoniak wird an der Luft unter Sauerstoffaufnahme grün, braun und nach

*) Annal. der Chem. u. Pharm. XLV, p. 9.

kurzer Zeit undurchsichtig und schwarz; ähnlich verhalten sich Lösungen von kohlensauren Alkalien gegen diese Säure. Lässt man einen Tropfen der concentrirten wässrigen Lösung in Kalkmilch fallen, so entsteht keine purpurrothe Färbung, wie diess bei der Pyrogallussäure der Fall ist, sondern die Flüssigkeit nimmt eine lebhaft grüne Farbe an, die bald in Braun übergeht.

Wird Fichtenholz mit einer Lösung der Brenzsäure getränkt, dasselbe sodann durch verdünnte Chlorwasserstoffsäure gezogen und darauf dem Sonnenlichte ausgesetzt, so nimmt das Holz eine schwach violette Färbung an; je reiner die angewendete Säure ist, desto schwächer tritt die Färbung ein, so dass jedenfalls eine vollkommen reine Säure, die von jeder Spur eines öl-artigen, früher erwähnten Nebenproductes frei ist*), die Holzreaction nicht giebt**).

Die Brenzmoringerbsäure giebt mit Leimlösung, mit weinsaurem Antimonoxyd-Kali und mit Chininsalzen keinen Niederschlag.

Bei + 80° getrocknete Krystalle schmelzen bei 100°; die geschmolzene Masse fängt bei 130° an allmählich zu verdampfen und gelangt zwischen 240—245° in lebhaftes Sieden. Die Dämpfe sind farblos und condensiren sich zu einer Flüssigkeit, welche den Hals der Retorte mit prächtigen Krystallvegetationen bedeckt.

Mit neutralem, essigsauren Bleioxyd giebt die Lösung der Brenzsäure einen weissen Niederschlag, der in Wasser unlöslich ist und aus einer Verbindung der Brenzsäure mit Bleioxyd besteht. Eine mit Kali versetzte Lösung von schwefelsaurem oder essigsaurem Kupferoxyd wird durch Brenzmoringerbsäure in der Siedehitze reducirt.

---

*) D. Journ. LI., 95.

**) Ich nehme hierbei die Gelegenheit wahr, darauf aufmerksam zu machen, dass die von Runge angegebene Reaction auf phenylige Säure, vermittelst Fichtenholz und Chlorwasserstoffsäure, welche noch kürzlich (d. Journ. LII., 42) angewendet worden, durchaus nicht zuverlässig ist. Ich habe häufig Hölzer, namentlich Fichten- und Tannenholz, gefunden, die für sich mit Chlorwasserstoffsäure befeuchtet, an der Sonne eine blaue, violette oder grüne Färbung annahmen. Dieselbe Beobachtung ist auch vom Herrn Prof. Dr. Lehmann gemacht worden.

0,290 Gr. bei 80° getrocknete und nochmals sublimirte Brenzmoringerbsäure gaben 0,697 Gr. Kohlensäure und 0,154 Gr. Wasser.

Diese Zahlen entsprechen 0,190 Gr. oder 65,51 p. C. Kohlenstoff und 0,017 Gr. oder 5,86 p. C. Wasserstoff und führen zu der Formel

$$C_{12}H_6O_4.$$

Diese Formel verlangt:

				Versuch:
12	C	72	65,45	65,51
6	H	6	5,46	5,86
4	O	32	29,09	
		110	100,00	

Der zu hohe Wasserstoffgehalt rührt daher, dass die Substanz wahrscheinlich etwas Wasser enthielt, das bei 80° nicht entfernt werden konnte. Bei 100° war diese Säure nicht zu trocknen.

Zur Darstellung des Bleisalzes behufs der Atomgewichtsbestimmung der Säure wurde eine wässrige Lösung derselben mit neutralem, essigsauren Bleioxyd gefällt, der entstandene weisse Niederschlag ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet. Nach dem Trocknen erschien er als grünlich weisses Pulver.

I. 1,533 Gr. eines Präparates, das unter der Schwefelsäureglocke getrocknet worden war, gaben:

1,033 Gr. PbO+Pb
0,466 Gr. PbO

entsprechend 69,5 p. C. Bleioxyd. Das Atomgewicht ist nach dieser Bestimmung 50,6.

II. 1,005 Gr. eines andern Präparats, das im Luftbade bei 100° getrocknet und etwas bräunlich geworden war, gaben:

0,685 Gr. PbO+Pb
0,098 Gr. PbO

entsprechend 68,7 p. C. Bleioxyd, woraus sich das Atomgewicht zu 51,1 berechnet.

Diese Bestimmungen sind nun nicht der Art, dass mit Gewissheit aus ihnen ein Schluss auf das Atomgewicht der Säure gezogen werden könnte. Die Ursache dieser nicht vorzüglich übereinstimmenden Resultate liegt in der Veränderlichkeit des *Bleisalzes.* Nichts desto weniger lässt sich annehmen, dass der

einfachste Ausdruck für die Zusammensetzung der freien Brenzmoringerbsäure

$$C_6H_3O_2$$

sei. Wie aber aus dem Späteren folgt, muss diese Formel verdoppelt werden zu

$$C_{12}H_6O_4.$$

Das Bleisalz ist alsdann folgendermaassen zusammengesetzt:

$$C_{12}H_4O_2, 2PbO = C_{12}\left\{\begin{matrix}Pb_2\\H_4\end{matrix}\right\}O_4.$$

Diese Formel verlangt 70,7 p. C. Bleioxyd.

Die neue Säure unterscheidet sich von der Brenzgallussäure $C_{12}H_6O_6$ durch zwei Aequivalente Sauerstoff, die sie weniger enthält, durch ihr Verhalten zu Eisenoxyd und Kalkmilch. Ausserdem hat sie grosse Aehnlichkeit mit derselben.

Eben so wie die Brenzgallussäure aus der Eichengerbsäure entsteht, eben so bildet sich die Brenzmoringerbsäure aus der Moringerbsäure, denn:

$C_{18}H_8O_{12}$	Eichengerbsäure	$C_{18}H_8O_{10}$	Moringerbsäure
— $C_{12}H_6O_6$	Brenzgallussäure*)	— $C_{12}H_6O_4$	Brenzmoringerbs.
$C_6\ H_2O_6$		$C_6\ H_2O_6$	

Die Brenzmoringerbsäure ist polymer mit dem farblosen *Hydrochinon* Wöhler's und steht hinsichtlich ihrer Formel in naher Beziehung zu der *Japonsäure* $C_{12}H_4O_4$ und dem

---

*) Für die Brenzgallussäure wurde zuerst die Formel $C_8H_8O_4$ von Campbell (Geiger's Pharm. V. Aufl. p. 859) aufgestellt; dieselbe Formel ist von Stenhouse (Ann. d. Chem. u. Pharm. XLV. p. 5) angenommen worden. Berzelius, Liebig und Pelouze nehmen die Formel $C_6H_3O_3$ an. Ich meine aber, dass es passender ist, mit Laurent (J. f. prakt. Chem. LI. p. 244) die Formel:

$$C_{12}H_6O_6$$

zu adoptiren. Der nahe Zusammenhang zwischen Brenzgallussäure, Brenzmoringerbsäure und phenyliger Säure ist eine Rechtfertigung dieser Formel, mit welcher die Zusammensetzung des Bleisalzes nicht im Widerspruche steht. Nimmt man die Laurent'sche Formel an, so muss auch die Formel der Gallussäure $C_7H_3O_5$ verdoppelt werden zu $C_{14}H_6O_{10}$, denn einerseits verträgt sich die ungerade Zahl der Kohlenstoffatome der Formel $C_7H_3O_5$ nicht mit derjenigen Ansicht Gerhardt's, deren Richtigkeit sich von Tage zu Tage immer mehr in der Chemie herausstellt, andrerseits fand Büchner (Ann. d. Chemie LIII. p. 349) bei der Analyse der Salze der Gallussäure, dass oft bei den Salzen die Elemente von ½ Atom Wasser ausgetrieben waren.

damit isomeren *Chinon*, der *Rubinsäure* $C_{12}H_4O_6$ *) und der mit dieser isomeren *Chinonsäure* (Melansäure).

Sie ist ferner homolog mit dem *Saligenin* $C_{14}H_8O_4 = C_{12}\left\{\begin{matrix} H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_4$, mit welchem sie überhaupt mehrere Eigenschaften gemein hat. Von dem *Orcin* (nach Gerhardt's Formel [*Compt. rend. des travaux de Chim. 1845 p. 286*] mit dem Saligenin isomer) unterscheidet sich die Formel der Brenzmoringerbsäure ebenfalls nur durch — C_2H_2, von dem *Betaorcin* $C_{16}H_4O_4$ durch —$2C_2H_2$. Welche von beiden Verbindungen (das Saligenin oder das Orcin) mit der Brenzmoringerbsäure in der That homolog sei, müssen die Zersetzungsproducte lehren. Ist Saligenin der homologe Körper, so muss die Brenzmoringerbsäure durch oxydirende Mittel (z. B. durch Chromsäure und Silberoxyd) in einen Körper $C_{12}H_4O_4$ verwandelt werden, der dem Salicylwasserstoff homolog und analog sein müsste:

$$C_{12}H_6O_4 + 2O = 2HO + C_{12}H_4O_4.$$

Wäre hingegen Orcin die homologe Verbindung, so müsste aus der Brenzmoringerbsäure unter dem Einflusse von Luft und Ammoniak eine Verbindung entstehen, welche dem Orceïn $C_{14}H_7NO_6$ entspräche:

$$C_{12}H_6O_4 + 6D + NH_3 = C_{12}H_5NO_6 + 4HO.$$

Vergleicht man die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Brenzmoringerbsäure mit denen des von Zwenger entdeckten *Brenzcatechins* (Brenzcatechinsäure), so findet man, dass beide Körper identisch sind**). Unterschiede in den Ei-

---

*) Svanberg gab der Rubinsäure die Formel $C_{18}H_6O_9$. Da diese Säure aus der Catechusäure $C_{14}H_6O_6$ entsteht, so möchte die Formel $C_{12}H_4O_6$ ($= ^2/_3\, C_{18}H_6O_9$) wahrscheinlicher erscheinen, denn:

$$C_{14}H_6O_0 - C_2H_2 = C_{12}H_4O_6.$$

Gegen diese Formel, für welche Bildungsweise und Homologie sprechen, lässt sich allerdings die Zusammensetzung des Kupfersalzes einwenden.

**) Ann. d. Chemie u. Pharm. XXXVII. p. 327. Zwengers Resultate der Analyse des Brenzcatechins sind mit Zugrundelegung des Kohlenstoffatoms von Dumas, Erdmann und Marchand (C=6):

	I.	II.	III.
C	64,3	64,5	64,7
H	5,6	5,4	5,6

Zwenger nimmt für die *Catechusäure* die Formel $C_{20}H_{10}O_9$ an und erklärt die Bildung des Brenzproductes auf folgende Weise:

genschaften zwischen dem Brenzcatechin und der von mir gefundenen Säure (wie z. B. die Differenz in den Schmelzpunkten), sollen in einer spätern Untersuchung, die ich über die Zersezzungsproducte der Catechusäure anzustellen gedenke, zum Verschwinden gebracht werden.

Besonders hervorzuheben ist die Aehnlichkeit der Formel der Brenzmoringerbsäure mit denen der Brenzgallussäure und der phenyligen Säure, denn:

$C_{12}H_6 + 2O$ Phenylige Säure,
$C_{12}H_6 + 4O$ Brenzmoringerbsäure,
$C_{12}H_6 + 6O$ Brenzgallussäure.

Eben so wie die phenylige Säure (das Salicon von Stenhouse und Gerhardt) aus der Salicylsäure entsteht:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Salicylsäure}} - 2CO_2 = \underbrace{C_{12}H_6O_2}_{\text{Phenylige Säure}}$$

und die Brenzgallussäure aus der Gallussäure sich bildet:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure}} - 2CO_2 = \underbrace{C_{12}H_6O_6}_{\text{Brenzgallussäure}}$$

eben so giebt auch ein später zu beschreibendes Zersetzungsproduct der Moringerbsäure, welches aus derselben durch die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure entsteht, Brenzmoringerbsäure.

Es lässt sich erwarten, dass die *Boheasäure* Rochleder's $C_{14}H_6O_8$*) ebenfalls bei der trocknen Destillation der Brenzmoringerbsäure geben wird.

Die Entstehung der letzteren Säure aus der Moringerbsäure wird erst dann auf einfache Weise erklärt werden können, wenn,

---

$$\begin{array}{ll} & C_{20}H_{10}O_9 \\ \text{minus} & C_2 \quad O_2 \\ \text{minus} & \quad H \; O \\ \hline & C_{18}H_9\,O_6 = 3C_6H_3O_2. \end{array}$$

Die Formel, welche Hagen (Poggendorff's Annal. XXXVII. p. 337) für die Catechusäure aufgestellt hat, nämlich:

$$C_{14}H_6O_6$$

gestattet folgende Erklärung:

$$\underbrace{C_{14}H_6O_6}_{\text{Catechusäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Brenzcatechin}} + \underbrace{2CO}_{\text{Kohlenoxyd}}$$

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. LXIII. p. 202.

wie ich in einer frühern Arbeit*) bemerkt habe, alle Gerbsäure und somit auch die Moringerbsäure in *eine* Reihe mit 14 Aequiv. Kohlenstoff gebracht worden sind. Dafür, dass diese Reihe einst aufgestellt werden wird, sprechen die Resultate der in der neuern Zeit angestellten Analysen der Gerbsäuren und ihrer Derivate**), welche zeigen, dass alle Gerbsäuren 14 Aequiv. Kohlenstoff, die durch trockne Destillation entstandenen Abkömmlinge 12 Aequiv. Kohlenstoff haben.

Will man nach der jetzt angenommenen Formel der Moringerbsäure die Entstehung der Brenzmoringerbsäure erklären, so könnte diess nach folgendem Schema geschehen:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_{10}}_{\text{Moringerbsäure}} = \underbrace{C_{12}H_6O_4}_{\text{Brenzmoringerbsäure}} + 2CO_2 + 2HO + 4C$$

Ich lege indess, wie es sich von selbst versteht, dieser Erklärung durchaus keinen Werth bei.

Zieht man nun die Formel und die Bildungsweise der Brenz-

*) D. Journ. LI. p. 99.

**) Laurent (d. Journ. LI. p. 244) nimmt nicht *eine* Reihe, sondern *drei homologe* Reihen an:

Gallussäure	$C_{14}H_6O_{10}$	Catechugerbsäure	$C_{18}H_{10}O_{10}$
Gerbsäure	$C_{14}H_6O_{10}$	Catechusäure	$C_{18}H_{10}O_{10}$
Pyrogallussäure	$C_{12}H_6O_6$	Brenzcatechin	$C_{16}H_{10}O_6$
	Kaffeegerbsäure	$C_{20}H_{12}O_{10}$.	

Diese Formeln stimmen aber, ausgenommen die der ersten Reihe, keineswegs mit den bekannten Analysen dieser Verbindungen. Sie beweisen nichts, als das, was ich schon früher aufgestellt habe, dass nämlich diejenigen Säuren, die sich zu den Gerbsäuren verhalten, wie die Gallussäure zu der gewöhnlichen Gerbsäure, mit den entsprechenden Gerbsäuren isomer sind (vgl. d. Journ. LI. p. 98). Kann man wohl jetzt noch annehmen, dass die Gallussäure aus der Gerbsäure nach folgendem Schema entsteht:

$$\underbrace{C_{18}H_8O_{12}}_{\text{Eichengerbsäure; Aeq.}=212} + 8O = \underbrace{C_{14}H_6O_{10}}_{\text{Gallussäure; Aeq.}=170} + 4CO_2 + 2HO$$

wenn uns der Versuch lehrt, dass 212 Theile Eichengerbsäure in einem verschlossenen Kolben mit verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure behandelt, 212 Th. Gallussäure geben, ohne dass irgend eine Gasentwickelung zu bemerken ist? Ist es nicht einfacher anzunehmen, dass unter dem Einfluss gewisser Agentien, die Moleküle der Gerbsäure eine Andersgruppirung erleiden, wodurch die Gerbsäure in Gallussäure übergeht?

moringerbsäure in Betracht, bei welcher letzteren stets die Bildung von phenyliger Säure (Vergl. a. a. O. LI. p. 95) zu bemerken ist, so muss man die Brenzmoringerbsäure für eine Säure halten, die sich zur phenyligen Säure verhält, wie die Essigsäure zur acetyligen Säure, nämlich für die *Phensäure*. Da diese Säure jedenfalls nicht nur aus dem Gelbholz und dem Catechu dargestellt werden kann, sondern wahrscheinlich auch als Zersetzungsproduct anderer Substanzen erhalten werden wird, und diese Säure in der That als *Phensäure* betrachtet werden kann, so schlage ich für dieselbe diesen Namen vor und werde sie auch in der Folge so bezeichnen.

H. Kolbe's Ansicht zufolge ist die Benzoësäure eine gepaarte Säure, bestehend aus dem Radikal Phenyl $C_{12}H_5$ und der Oxalsäure C_2O_3, HO. Ist die Phensäure der Benzoësäure analog constituirt, so ist dieselbe eine mit dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_5$ gepaarte Oxalsäure. Die rationelle Formel der Phensäure würde dann sein:

$$C_{10}H_5 \frown C_2O_3, HO.$$

Leider ist der leichten Zersetzbarkeit wegen, das Ammoniaksalz der Phensäure nicht darstellbar, sonst könnte man dasselbe benutzen, um die Constitution der Phensäure darzuthun. Mit wasserfreier Phosphorsäure destillirt, würde vielleicht das Ammoniaksalz das Nitril $C_{12}H_5N$ geben, welches der Analogie nach zu schliessen Cyanphenylen $C_2N + C_{10}H_5$ sein würde:

$$C_{12}H_5O_3, NH_4O - 4HO = C_{12}H_5N.$$

Aus demselben Grunde kann man auch nicht das Kalisalz der Phensäure darstellen, das bei der Elektrolyse vielleicht, eben so wie das buttersaure Kali Butyl C_6H_7 giebt, Phenylen $C_{10}H_5$ geben würde.

St. Evre sagt in einer Abhandlung „Ueber die Einwirkung des Chlors auf benzoësaures Kali"*), dass, wenn es gelingen sollte, die Phensäure (*acide phenique*) darzustellen, man ein Mittel hätte, das *Nicotin* auf künstlichem Wege zu erhalten. Und in der That, nachdem *Zinin***) durch die Darstellung des *Anilins* aus dem Nitrobenzol die Bahn gebrochen und auf ähn-

*) *Compt. rend. XXV. p. 918.*

**) D. Journ. XXVII. p. 140.

liche Weise aus den entsprechenden Nitroverbindungen die Basen *Anisidin*, *Cumidin*, *Naphtalidin*, *Toluidin* u. s. w. dargestellt worden waren, lag es nahe, an eine analoge Entstehung des Nicotins zu denken.

Wenn man die Phensäure mit überschüssigen Alkalien destillirt, so sollte sich der Kohlenwasserstoff $C_{10}H_8$ bilden, denn:

$$C_{12}H_6O_4 - 2\,CO_2 = C_{10}H_8.$$

Der Versuch aber bestätigte diese Voraussetzung nicht, denn als ich Phensäure mit überschüssigem Baryt, Kalk oder Alkalien destillirte, erhielt ich keinen Kohlenwasserstoff, sondern unveränderte Phensäure.

Moringerbsäure gab mit überschüssigen Basen destillirt, ebenfalls nur eine in Wasser lösliche Flüssigkeit, in welcher Reagentien die Gegenwart der Phensäure anzeigten; ungeachtet dessen, dass ich die Umstände der Destillation, die Natur und die Quantitäten der Alkalien und die Temperatur veränderte, gelang es mir nicht, als Destillat einen Kohlenwasserstoff zu erhalten. Ich musste deshalb von den Versuchen, nach Art der Benzoësäure aus der Phensäure eine organische Base darzustellen, abstehen.

Die Phensäure hat demnach das mit der phenyligen Säure, dem Anisol, dem Phenetol, dem Phenamylol*) und ähnlichen

---

*) Die Ansichten der Chemiker, ob das Anisol mit der phenyligen Säure homolog sei, oder ob nur ein Fall von Isomerie vorliege, sind bekanntlich getheilt. Einige Chemiker (vergl. H. Kolbe, Supplem. zum Handwörterb. d. Chem. 1850 p. 291) nehmen die letztere Ansicht an und sind der Meinung, dass das von Ettling analysirte *Kreosot* $C_{14}H_8O_2$ der mit der phenyligen Säure homologe Körper sei. Diese Ansicht entbehrt der Begründung, denn einestheils hat Städeler in einer ausgezeichneten Arbeit „Ueber die flüchtigen Säuren des Harns" (D. Journ. LII. p. 42) wohlbegründete Zweifel an der Existenz des Kreosot ausgesprochen, anderentheils hat Cahours (d. Journ. LII. p. 280) in der neuesten Zeit gezeigt, dass eben so wie man aus der Salicylsäure beim Behandeln derselben mit Aetzbaryt in der Hitze phenylige Säure erhält:

$$C_{14}H_5O_5, HO - 2\,CO_2 = C_{12}H_6O_2$$

man durch gleiche Behandlung von salicylsaurem Methyloxyd, d. h. Salicylsäurehydrat, in welchem 1 Aeq. H durch ein Aeq. Methyl C_2H_3 ersetzt worden ist, phenylige Säure erhält, in welcher sich ebenfalls 1 Aeq. H durch 1 Aeq. C_2H_3 vertreten findet:

$$C_{14}H_5O_5, C_2H_3O = C_{14}\begin{Bmatrix}H_5\\C_2H_3\end{Bmatrix}O_6 - 2\,CO_2 = C_{14}H_8O_2 = C_{12}\begin{Bmatrix}H_5\\C_2H_3\end{Bmatrix}O_2.$$

Verbindungen gemein, dass ihr Sauerstoff in Form von Kohlensäure beim Erhitzen mit überschüssigen Alkalien nicht entzogen werden kann. Die Phensäure unterscheidet sich jedoch von den genannten Körpern wesentlich dadurch, dass es, mindestens bis jetzt, nicht gelang, aus derselben eine Base darzustellen. Beim Behandeln mit Salpetersäure bildet sich keine Nitroverbindung, sondern nur Oxalsäure, die durch Spuren einer Nitrosäure gelb gefärbt wird.

Ich führe nun eine *charakteristische Reaction der Phensäure an.*

Wenn man zu einer sehr verdünnten Lösung von Eisenchlorid etwas von einer Lösung von Phensäure setzt, so entsteht sogleich eine schöne, grüne Färbung, aber kein Niederschlag. Setzt man darauf Ammoniak zu, so geht die grüne Färbung in eine schönrothe über. Diese Reaction ist so empfindlich, dass ich eine Lösung von Phensäure als Reagens auf Eisenoxyd vorschlagen möchte. Sind in einer Flüssigkeit nur Spuren von Eisenoxyd enthalten, die eben nur noch durch Rhodankalium angezeigt werden, so entsteht, nachdem man die Flüssigkeit mit Weinsäure und etwas Ammoniak, so dass letztere prädominirt, versetzt hat, auf Zusatz von Phensäure sogleich eine deutlich wahrnehmbare violette Färbung. Essigsäure verwandelt diese Färbung in eine grüne; Ammoniak giebt ihr die ursprüngliche violette zurück. Es lassen sich so dadurch, dass man das eine Mal Ammoniak, das andere Mal Essigsäure zusetzt, bei Anwendung einer nicht zu sehr verdünnten Lösung von Phensäure

---

Letztere Verbindung ist aber Anisol (Methyl-phenylige Säure). Indem Cahours*) den Wasserstoff des Salicylsäurehydrates durch die Radikale Aethyl und Amyl ersetzte, gelang es ihm, die Körper *Phenetol* $C_{16}H_{10}O_2$ und *Phenamylol* $C_{22}H_{16}O_2$ darzustellen; diese Verbindungen müssen betrachtet werden als phenylige Säure, in welchem 1 Aeq. H durch 1 Aeq. C_4H_5 und $C_{10}H_{11}$ vertreten worden ist, denn:

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2 = C_{16}H_{10}O_2 = \text{Phenetol (Aethyl-phenylige Säure)}$$

$$C_{12}\left\{\begin{matrix}H_5\\C_{10}H_{12}\end{matrix}\right\}O_2 = C_{22}H_{16}O_2 = \text{Phenamylol (Amyl-phenylige Säure).}$$

Dadurch ist es evident, dass phenylige Säure, Anisol u. s. w. einer homologen Reihe angehören.

---

*) Die betreffende Abhandlung ist in d. Journ. durch ein Versehen unter Laurent's Namen abgedruckt. D. Red.

Farbenwandelungen hervorbringen, die denen des mangan- und übermangansauren Kalis an Schönheit nicht nachstehen. Die Probe auf Eisen ist so empfindlich, dass eine Lösung von Phensäure auf gewöhnlichem Filtrirpapier, beim Trocknen eine bläulich violette Färbung erzeugt.

Ich erinnere hierbei an die Eigenschaft der phenyligen Säure, Eisenchloridlösung blau zu färben. Die Salze der Phenylsäure färben eben so wie die der phenyligen Säure und der Pyrogallussäure, Eisenoxydsalze violett.

Bekanntlich wendet man eine Lösung der Gallussäure als Reagens auf Alkalien und alkalische Erden bei *Wasseranalysen* an, indem ein Wasser, welches diese Körper in geringer Menge enthält, bald eine grüne Farbe annimmt. Ein die Gallussäure bei Weitem an Empfindlichkeit übertreffendes Reagens hat man in der *Phensäure* oder vielmehr in dem *phensauren Eisenoxyd.* Wenn man von einer mit Eisenchlorid versetzten, wässrigen, sehr verdünnten Lösung von Phensäure einige Tropfen zu einem Wasser setzt, das wie fast alle unsere Trinkwässer, sehr geringe Spuren von Alkalien enthält, so nimmt die Flüssigkeit nach einigen Augenblicken eine intensiv blaue Färbung an.

In Folge der schnellen Farbenveränderung, welche mit einer Lösung der Phensäure in Alkalien an der Luft eintritt, stellte ich bezüglich des *Absorptionsvermögens einer mit Kali versetzten Lösung von Phensäure* folgenden Versuch an:

Ich brachte diese Lösung mit 48 Kubikcentimetern atmosphärischer Luft über Quecksilber zusammen; die Lösung färbte sich sehr bald dunkel, stieg in der Röhre, in welcher sich die Luft befand, in die Höhe und hatte nach kurzer Zeit 10 Kubikcentimeter von dem Volumen der Luft verzehrt ($^{48}/_{10} = 20{,}81$ Volumenprocente Sauerstoff). Diese Säure ist also eben so gut wie die Pyrogallussäure zur Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft oder in gewissen Gasgemengen anzuwenden*). Hinsichtlich ihres Reductionsvermögens des Silberoxydes würde die Phensäure in der Photographie ebenfalls gleich der Pyrogallussäure anzuwenden sein, wenn sie in grösserer Menge darzustellen wäre.

*) Siehe Liebig, Ann. d. Chem. u. Pharm. LXXVII, p. 107 und *Chevreul,* Compt. rend. XXXII, p. 59.

Phensäure giebt mit einer Lösung von Chlorkalk oder unterchlorigsauren Alkalien einen schwarzen Niederschlag, über welchem sich eine schwarz gefärbte Flüssigkeit befindet: ähnlich verhält sich zweifach-chromsaures Kali. Beim Hindurchleiten von schwefligsaurem Gase bleibt die wässrige Lösung der Phensäure unverändert. Durch diese Reactionen unterscheidet sich die Phensäure wesentlich von dem farblosen Hydrochinon.

II. Einwirkung oxydirender Mittel auf Moringerbsäure.

Wenn man Moringerbsäure mit *concentrirter Salpetersäure* behandelt und die entstandene rothbraune Lösung im Wasserbade bis zum Entfernen der überschüssigen Salpetersäure verdampft, so erhält man, wie ich schon früher angegeben habe *), weissgelbliche Tafeln einer Nitrosäure, deren Kalisalz beim Erhitzen heftig detonirt. Die Reactionen zeigten, dass diese Säure die von Erdmann entdeckte Oxypikrinsäure **) (Styphninsäure nach Will und Böttger) ***) sei.

Wird Moringerbsäure mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd in der Weise behandelt, wie bei der Darstellung des Chinons aus der Chinasäure angegeben worden ist, so findet heftige Kohlensäure-Entwickelung und Bildung von Ameisensäure statt. Die Moringerbsäure wird dabei vollständig zerstört. Eine minder tief eingehende Oxydation erleidet die Moringerbsäure beim Kochen mit Wasser und braunem Bleisuperoxyd. Das Superoxyd verliert seine Farbe und wird rothgelb; die darüber stehende Flüssigkeit wird durch Kochen farblos und enthält nur Spuren von Blei. Es hatte sich demnach ein unlösliches Bleisalz eines Zersetzungsproductes der Moringerbsäure gebildet, welches mit Schwefelwasserstoff zersetzt, Eigenschaften zeigte, die es den Humuskörpern anreihen.

Wenn man trockne Moringerbsäure mit trocknem Bleisuperoxyd zusammenreibt, so entzündet sich die Masse während des Reibens unter Funkensprühen und Verbreitung eines stechen-

---

*) D. Journ. LI. p. 88.

**) D. Journ. XXXVII, p. 409.

***) Annal. der Chemie u. Pharm. LVIII, p. 273.

den Geruches (Ameisensäure?). Mit chlorsaurem Kali zusammengerieben, detonirt die Moringerbsäure mit der grössten Heftigkeit.

Eine wässrige Moringerbsäurelösung, welche ungefähr drei Monate in einem verschlossenen Glase, häufigem Sonnenlichte ausgesetzt, gestanden hatte, roch und schmeckte nach phenyliger Säure. Das Destillat von dieser Lösung gab mit Eisenchlorid die bekannte Reaction; mit Chlorwasserstoffsäure behandeltes Holz wurde deutlich blau gefärbt. Bisher ist die Bildung der phenyligen Säure nur durch Wärme und die Thätigkeit des Organismus *) beobachtet worden. Diese bis jetzt vereinzelt dastehende Beobachtung ist vielleicht geeignet, mit der Zeit einiges Licht über die Genesis der Gerbsäure aus der Zellensubstanz, die vielleicht als gepaarte Phenylverbindung betrachtet werden kann, und über die Constitution der Moringerbsäure zu verbreiten.

In der ersten Abhandlung (a. a. O. p. 104) habe ich angeführt, dass das mit Kali ausgezogene Gelbholz durch Säuren roth werde. Es lässt sich diess leicht durch die Annahme erklären, dass das Kali die Moringerbsäure zersetze und phenylige Säure ausscheide, mit welcher letzteren das Holz getränkt bleibt. Beim Behandeln mit Säuren muss also in diesem Falle eine rothe Färbung entstehen.

III. Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf Moringerbsäure.

Wenn man fein gepulverte Moringerbsäure mit englischer Schwefelsäure zusammen reibt, so erhält man eine braungelbe Lösung, aus der sich nach längerem Stehen eine ziegelrothe krümliche Masse absetzt, welche die Eigenschaft hat, mit der geringsten Menge Ammoniak oder Kali zusammengebracht, eine prächtig carminrothe Lösung zu geben. Dieser Eigenschaft wegen nenne ich diese Substanz *Rufimorinsäure*.

---

*) S. Wöhler: Ueber das Vorkommen der Carbolsäure im Castoreum, Annal. d. Chem. u. Pharm. LXVII, p. 360; und Städeler: Ueber *das Vorkommen* derselben im Harne, d. Journ. LII, 41.

Um dieselbe in reinem Zustande zu erhalten und von der anhängenden Schwefelsäure zu befreien, sammelt man die Masse auf einem Filter und wäscht sie mit *kaltem* Wasser aus, bis das ablaufende Wasser nur noch schwach sauer reagirt, löst das Zurückbleibende in der kleinsten Menge siedenden Alkohols, filtrirt die Lösung und giesst sie, nachdem durch Abdampfen im Wasserbade der grösste Theil des Alkohols verjagt worden ist, unter fortwährendem Umrühren in die fünfzigfache Menge kalten Wassers. Es entsteht ein voluminöser, flockiger, rother Niederschlag, der auf einem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser ausgewaschen, zwischen Fliesspapier gepresst und bei niederer Temperatur getrocknet wird.

Wenn man mit grösseren Mengen operirt, so kommt es häufig vor, dass der entstehende Niederschlag sich zu einer schwarzbraunen, zähen Masse vereinigt, welche nach dem Trocknen als metallischglänzende, dunkelgrüne Masse erscheint, deren Strichpulver schön roth ist und die grösste Aehnlichkeit mit dem von Erdmann entdeckten Hämateïn *) besitzt. Es ist indessen um ein schöneres Präparat zu erhalten, anzurathen, mit kleineren Mengen zu operiren, um ein Zusammenbacken zu verhüten, da die so vereinigten Massen Schwefelsäure eingeschlossen enthalten. Da die Rufimorinsäure nicht krystallinisch ist, so wende ich folgende Methode zur Prüfung auf ihre Reinheit an: Eine kleine Menge des getrockneten Präparates wird mit Salpeter verbrannt, die rückständige Masse mit Wasser ausgezogen und die Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure, mit Chlorbaryum versetzt. Es darf durchaus *keine* Trübung entstehen. Vermittelst der bekannten Löthrohrreaction zur Erkennung des Schwefels auf einem Silberblech ist man fast immer im Stande, Spuren von Schwefel in den Präparaten nachzuweisen. Mit Kali und Ammoniak übergossen, muss sie eine carminrothe Lösung mit einem ganz geringen Strich ins Violette bilden, welche durchaus nichts Gelbliches zeigt. Im letzteren Falle würde die rothe Substanz noch unveränderte Moringerbsäure enthalten.

Eine andere Methode der Reindarstellung der Substanz, welche zwar etwas umständlicher, aber ohne Verlust auszuführen ist, besteht darin, die rothe Flüssigkeit, die durch Digestion der

*) D. Journ. XXXII, p. 157.

Moringerbsäure mit concentrirter Schwefelsäure entstanden ist, mit Wasser zu verdünnen, die Flüssigkeit genau mit kohlensaurem Natron zu neutralisiren, einige Tropfen Essigsäure zuzusetzen und die Rufimorinsäure durch eine siedende Lösung von neutralem, essigsauren Kupferoxyd zu fällen. Der rothbraune, voluminöse aus rufimorinsaurem Kupferoxyd bestehende Niederschlag wird in Wasser suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die freigewordene Rufimorinsäure befindet sich zum Theil in der Lösung; die grösste Menge desselben ist dem Schwefelkupfer adhärirend, welchem sie durch Behandlung mit siedendem Alkohol entzogen wird; diese Lösungen werden im Wasserbade abgedampft. Die zurückbleibende Masse ist von grünrother Farbe.

Die so erhaltene Rufimorinsäure erscheint nach dem Trocknen als dunkelrothe Masse, die bei feiner Zertheilung eine schön rothe Farbe zeigt. Sie löst sich leicht in Alkohol, schwieriger in Wasser, sehr wenig in Aether; durch den kleinsten Zusatz von Ammoniak wird aber die Säure in jedem Verhältniss in Wasser löslich. Die Lösungen reagiren schwach sauer. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Rufimorinsäure mit rother Farbe; aus dieser Lösung ist sie zum kleinen Theil durch Wasser fällbar. In Chlorwasserstoffsäure löst sie sich ohne Zersetzung auf. Aetzende und kohlensaure Alkalien geben carminrothe Lösungen, die an der Luft lange Zeit unverändert bleiben und nur langsam ihre rothe Farbe verlieren.

Beim Erhitzen bis auf 130° bleibt die Rufimorinsäure unverändert, jenseits dieser Temperatur entwickeln sich Dämpfe, die sich zum Theil condensiren. Die condensirte krystallinische Masse ist farblos und verhält sich gegen Reagentien wie Phensäure.

Das Verhalten der Rufimorinsäure gegen Reagentien ist folgendes. Es wurde zur Prüfung die wässrige Lösung benutzt, die mit einer Spur von Ammoniak versetzt worden war.

Alaunlösung gab keinen Niederschlag; auf Zusatz von Ammoniak entstand ein dunkelrother Lack.

Ebenso verhielt sich *Zinnchlorür* und *Chlorbaryum*.

Mit *neutralem essigsauren Bleioxyd* entstand ein dunkelrother Niederschlag.

Essigsaures Kupferoxyd veranlasste einen braunrothen, flockigen Niederschlag.

Schwefelsaures Zinkoxyd und *salpetersaures Silberoxyd* bewirken keine Fällungen.

Salpetersaures Bleioxyd gab einen kirschrothen, *salpetersaures Quecksilberoxydul* einen braunrothen, *salpetersaures Quecksilberoxyd* einen röthlichen Niederschlag.

Eisenchlorid bewirkt eine dunkelbraune Färbung, aber keinen Niederschlag.

Eine alkoholische Lösung der Rufimorinsäure wird durch eine alkoholische *Kalilösung* gefällt. Der Niederschlag ist dunkelroth und zäh.

Durch *Chlor* wird die Lösung der Rufimorinsäure unter Ausscheidung brauner Flocken zerstört.

Salpetersäure giebt mit Rufimorinsäure erhitzt eine gelbe Lösung, aus welcher sich ausser grossen Mengen von Oxalsäure, Krystalle einer Nitrosäure absetzen, die sich durch ihr Verhalten gegen Baryt und Eisenvitriol *) von der Nitrophenissäure unterscheiden. Ob diese Nitrosäure Oxypikrinsäure oder andere ähnliche Säure ist, diese Frage soll der Gegenstand einer künftigen Untersuchung sein.

Wenn man Rufimorinsäure mit Aetzkalilösung oder Barytwasser kocht, so nimmt die anfänglich dunkelcarminrothe Lösung bald eine dunkelgelbe Farbe an, in welcher keine Rufimorinsäure mehr enthalten ist. Wird die Lösung mit Essigsäure neutralisirt, so erzeugt Eisenchlorid die schwarzgrüne Fällung, welche die Moringerbsäure charakterisirt; die Lösung fällt Leim und wird durch ammoniakhaltiges, weinsaures Eisenoxyd blutroth gefärbt. Die Rufimorinsäure ist also durch Aufnahme von Wasser — wenn man annimmt, dass die Rufimorinsäure aus der Moringerbsäure nur durch Verlust von Wasser entstanden ist — wieder in Moringerbsäure übergegangen, welche letztere zum Theil durch die vereinigte Einwirkung der Alkalien und der Wärme wieder zersetzt ist. Denn, wenn man eine solche Lösung, die längere Zeit im Sieden erhalten worden war, mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, so scheidet sich ein brauner, humusähnlicher Körper aus; das Filtrat ist farblos, wird durch Alkalien gelb und verhält sich wie eine Lösung von Moringerbsäure.

*) D. Journ. LI, p. 88.

Analyse der Rufimorinsäure.

I. 0,3155 Gr. Substanz gaben:

0,124 Gr. HO = 0,0137 Gr. H
0,634 „ CO_2 = 0,173 „ C.

II. 0,322 Gr. Substanz, die vorher nochmals in Alkohol gelöst, aus der Lösung durch Wasser gefällt und im luftleeren Raum bei 100° getrocknet worden war, gaben:

0,6415 Gr. CO_2 = 0,175 Gr. C
0,127 „ HO = 0,0141 „ H.

III. 0,177 Gr. Substanz (wie Nr. II. aber nur bei 100° getrocknet) gaben:

0,352 Gr. CO_2 = 0,096 Gr. C
0,075 „ HO = 0,0083 „ H.

Diese Zahlen geben in 100 Theilen:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	54,83	54,34	54,23
Wasserstoff	4,31	4,38	4,70
Sauerstoff	„	„	„

Die Formel $C_{14}H_7O_8$

erfordert:

14 C	84	54,19
7 H	7	4,52
8 O	64	41,29
	155	100,000

Zur Darstellung des *Bleisalzes* wurde Rufimorinsäure in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer alkoholischen Lösung von neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt. Der entstehende Niederschlag wurde mit Alkohol ausgewaschen und darauf bei 100° getrocknet. Das Bleisalz erscheint als dunkelscharlachrothes, krystallinisches Pulver, das sich weder in Wasser, noch in Alkohol, wohl aber in Essigsäure mit gelbrother Farbe löst. In Kali ist es mit carminrother Farbe löslich, mit Ammoniak bildet sich ein gelbgrüner Niederschlag, die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit ist farblos.

I. 1,538 Gr. des getrockneten Bleisalzes gaben:

0,895 Gr. PbO + Pb} = {0,909 Gr. PbO
0,183 „ Pb} = {0,629 „ Säure.

Das Atomgewicht der Säure wäre demnach 77,1.

II. 0,744 Gr. derselben Substanz (anderes Präparat) gaben:

0,423 Gr. PbO + Pb} = {0,442 Gr. PbO
0,254 „ Pb} = {0,302 „ Säure.

Daraus folgt für das Atomgewicht der Säure die Zahl 76,1. Diese Zahlen stimmen mit der oben aufgestellten Formel überein, denn $^{155}/_{2} = 77{,}5$ und die Formel des Bleisalzes würde sein:

$$C_{14}H_7O_8, 2PbO.$$

Zur Darstellung des *Kupfersalzes* wurde die Lösung der Rufimorinsäure mit einer Lösung von neutralem essigsauren Kupferoxyd gefällt und der entstehende rothbraune Niederschlag durch Decantiren ausgewaschen. Er erscheint nach dem Trocknen als dunkelrothbraune Masse, welche ein dunkelrothes Pulver giebt.

I. 0,577 Gr. bei 100° getrocknetes Kupfersalz
gaben: 0,163 Gr. $CuO = 28{,}25$ p. C.
Atomgewicht = 100,8.

II. 0,981 Gr. derselben Substanz
gaben: 0,266 Gr. $CuO = 27{,}1$ p. C.
Atomgewicht = 106,7.

III. 1,305 Gr. Substanz (anderes Präparat)
gaben: 0,362 Gr. $CuO = 27{,}8$ p. C.
Atomgewicht = 103,4.

Der Kupfergehalt beträgt demnach im Mittel 27,7 p. C.

Die Formel: $2C_{14}H_7O_8 + 3CuO$

erfordert 27,75 p. C. Kupferoxyd. Das Atomgewicht der Säure würde sein $^{310}/_{3} = 103$.

Vergleicht man die Eigenschaften und die Zusammensetzung der Rufimorinsäure mit denen der von Warren de la Rue entdeckten *Carminsäure* *), so wird man veranlasst anzunehmen, dass beide Stoffe identisch seien. De la Rue wurde durch die Formel des Kupfersalzes bestimmt, der Carminsäure die Formel

$$C_{28}H_{14}O_{16}$$

zu geben.

	Dieser Chemiker erhielt bei der Elementaranalyse:	Ich fand als Mittel der beiden letzten Analysen:
C	54,13	54,29
H	4,62	4,54
O	41,25	„

Es ist anzunehmen, dass, wenn Rufimorin- und Carminsäure identisch sind, diese Säure mit Kupferoxyd sich in meh-

*) Ann. d. Chem. u. Pharm. LXIV, p. 1. u. d. Journ. XLIII, p. 511.

reren Verhältnissen verbinden könne. Ein Salz von der Formel $2 C_{14}H_7O_8$, CuO habe ich nicht erhalten können. De la Rue giebt an, die Carminsäure löse sich in Wasser in jedem Verhältnisse, nicht aber in Aether. Die Rufimorinsäure ist ebenfalls in Wasser löslich, sobald man zu demselben die geringste Menge Ammoniak zugesetzt hat. De la Rue fand die grössten Schwierigkeiten, die Carminsäure sticktstofffrei zu erhalten. Eine höchst geringe Menge von beigemengtem Ammoniak könnte deshalb die grössere Löslichkeit in Wasser bewirkt haben. Was die Unlöslichkeit in Aether betrifft, so fand ich, dass ammoniakhaltige Rufimorinsäure in Aether sehr schwer löslich sei. Absolut unlöslich scheint auch die Carminsäure de la Rue's nicht zu sein, denn sie wird aus der alkoholischen Lösung durch Aether nicht gefällt.

Später anzustellende vergleichende Versuche mit der aus der Cochenille und dem Kermes dargestellten Carminsäure werden zeigen, ob beide Säuren in der That identisch sind.

Das Auffallende der Bildung der Carminsäure als Zersetzungsproduct der Moringerbsäure würde dann verschwinden, wenn man in Erwägung zieht, 1) dass die Ellagsäure (Bezoarsäure) $C_{14}H_3O_8$, welche in atomistischer Beziehung viele Aehnlichkeit mit der Carminsäure hat, als Zersetzungsproduct der Gallussäure und Eichengerbsäure künstlich dargestellt werden kann, sich aber auch nach Wöhler und Merklein *) in den Darmconcrementen (Bezoaren) gewisser gazellenartiger Thiere findet, die sich von gerbsäurehaltigen Pflanzen nähren, deren Gerbsäure in dem Organismus in Ellagsäure verwandelt wird; 2) dass Gerbsäure in dem Organismus in Gallussäure und Gerbsäure übergeht, welche beiden Säuren nach Wöhler und Frerichs **) durch den Harn ausgeschieden werden. Die Moringerbsäure ist nun jedenfalls dem Gelbholz nicht eigenthümlich. Umgekehrt kann man annehmen, dass durch ähnliche Behandlung, durch welche Moringerbsäure in Rufimorinsäure übergeht, aus anderen organischen Substanzen Rufimorinsäure (Carminsäure) dargestellt

*) D. Journ. XXXV, p. 480.

**) *Ann. d.* Chemie u. Pharm. LXV, p. 335.

werden wird *). Angenommen, die Moringerbsäure oder eine Substanz, die durch Behandeln mit Schwefelsäure in Rufimorinsäure überzugehen fähig ist, komme in den *Opuntien* **), dem gewöhnlichen Nahrungsmittel der Cochenille vor, so liegt es nahe, an eine Umwandlung der Gerbsäure in dem Organismus dieses Insectes in Carminsäure zu glauben, welche der ähnlich ist, welche die Moringerbsäure in dem Laboratorium beim Behandeln mit Schwefelsäure erleidet. Früher war man der irrigen Ansicht, dass die Cochenille den Farbstoff aus den Blüthen des Cactus coccinellifer entnehme. Jetzt weiss man aber, dass die Cochenille nicht auf den Blüthen, sondern auf den Blättern, ausserdem auch auf dem gelbblüthigen *Cactus Opuntia* lebt. Chevreul hat schon in der neuesten Zeit ***) darauf aufmerksam gemacht, dass es viel natürlicher erscheint, anzunehmen, dass die Thiere nicht unmittelbar den fertig gebildeten Farbstoff aus den Blättern entnehmen, sondern eine Substanz, die sich leicht in Carminsäure umwandelt, sobald sie in den Organismus des Thieres getreten ist.

Die Carminsäure wird deshalb in der Zukunft als ein Derivat der Gerbsäure, ähnlich der Ellagsäure, Rothgallussäure u. s. w. betrachtet werden müssen.

Was noch für diese Ansicht spricht, ist der Umstand, dass der Farbstoff des *Kermes* (Coccus Ilicis), des Coccus polonicus, des Coccus Ficus u. a., nach den Versuchen von Lassaigne †) derselbe, wie der des *Coccus cacti* ist, und wie aus den übereinstimmenden Beobachtungen von Schulz, Burchhardt u. a. ††) hervorgeht, alle diese Insecten auf Pflanzen leben, die meist reich an Gerbsäure sind, so lebt der *Coccus polonicus* hauptsächlich auf

---

*) Die von Garot aus der Rhabarberwurzel durch Behandeln derselben mit Salpetersäure dargestellte *Erythrose* (vgl. Pharm. Centralbl. 1850. p. 257) scheint viele Aehnlichkeit mit der Carminsäure zu haben.

**) Herr Brückner hat in dem hiesigen Laboratorium die hauptsächlichsten Opuntien auf Gerbsäure geprüft, aber nur Spuren derselben gefunden.

***) Compt. rend. XXXVI, p. 375.

†) *Journ. de Pharm. V, p. 435*; und *Annal. de Chim. et de Physique XII, p. 102.*

††) Bancroft, Färbebuch I, p. 561; ferner Burchhardt, Neues Hamburg. Magaz. IV, p. 481; Wolf, ibid. X, p. 370 und XII, p. 479.

Scleranthus perennis, *Tormentilla erecta*, *Potentilla anserina* u. *P. reptans*, *Arbutus uva ursi* u. s. w.; der *Coccus Ilicis* auf der *Quercus coccifera*. Ein Zusammenhang zwischen der Nahrung und den Stoffen dieser Thiere ist evident.

Das Vorkommen eines Zersetzungsproductes einer Gerbsäure als normalen Bestandtheil eines Insectenkörpers würde übrigens keine vereinzelt dastehende Thatsache sein, wenn man den Untersuchungen von Mitouart, Bonastre und Henry *) Glauben schenken will. Diese Chemiker fanden nämlich in der *Calandra granaria*, einem zu den Coleopteren gehörenden Insecte, welches im südlichen Europa in den Getreidemagazinen oft furchtbare Zerstörungen anrichtet, *Gerbsäure* und *Gallussäure*; der wässrige Auszug dieser Insecten fällte Leimlösung und gab mit Eisenoxydsalzen Tinte.

Robiquet stellte durch Erhitzen der Gallussäure mit concentrirter Schwefelsäure eine rothbraune krystallisirte Säure dar, welche er *Para-Ellagsäure* oder *Rothgallussäure* **) nannte. Diese Säure scheint viele Eigenschaften mit der Rufimorinsäure gemein zu haben, namentlich macht Robiquet auf ihr Vermögen, den Krappfarben ähnliche Farben zu erzeugen, aufmerksam ***). Sie unterscheidet sich aber ausser durch ihre Zusammensetzung, durch ihre Krystallisirbarkeit und ihre Unlöslichkeit in Wasser von der Rufimorin- und Carminsäure. Robiquet gab der Rothgallussäure die Formel $C_7H_2O_4$. Wird dieselbe verdoppelt, so erhalten wir die Formel $C_{14}H_4O_8$, die sich von der der Rufimorinsäure (Carminsäure) nur durch $-3H$ unterscheidet. Diese Säure ist aus der Gallussäure durch Verlust von zwei Aeq. Wasser entstanden:

$$C_{14}H_6O_{10} - 2HO = C_{14}H_4O_8 \text{ †)}.$$

Gelingt es die Moringerbsäure oder eine ähnliche Gerbsäure in einheimischen Pflanzen aufzufinden, so glaube ich fest, dass

*) *Journ. de Pharm. XIII, p. 539.*

**) D. Journ. VIII. p. 123.

***) Mittheilungen über die Anwendbarkeit des ausgezeichneten Färbevermögens der Rufimorinsäure zu technischen Zwecken behalte ich mir vor.

†) Eine in dem hiesigen Laboratorium angestellte Untersuchung über die Natur der Rothgallussäure wird in der nächsten Zeit veröffentlicht werden.

mit der Zeit die Cochenille verdrängt werden wird. Denn die Umwandlung der Gerbsäure in Carminsäure ist jedenfalls in den Händen eines Chemikers einfacher und leichter, als wenn man einen Insectenkörper als Zwischenmittel benutzt *). Ich erinnere an ein ähnliches Beispiel, an die Ameisensäure, die zuerst ebenfalls in einem Insect, in der Ameise aufgefunden wurde. Seitdem die Chemie aber gelehrt hat, diese Säure aus den Kohlenhydraten und den Methylverbindungen darzustellen, wird es wohl schwerlich einem Chemiker einfallen, die Ameisensäure aus den Ameisen zu destilliren.

Es bleibt mir nun noch übrig, einige Worte über die Bildung der Rufimorinsäure aus der Moringerbsäure hinzuzufügen. Obgleich man fast anzunehmen gezwungen ist, dass die erstere aus der letzteren durch Austreten von Wasser entstanden ist, da ausser einer unbedeutenden Entwickelung von schwefliger Säure keine Gasentwickelung stattfindet, so lässt sich doch der Vorgang nicht durch eine Gleichung ausdrücken, da die Analyse der Rufimorinsäure mehr Kohlenstoff ergab, als die der Moringerbsäure. Die geringste Menge Kohlenstoff, welche mir die Analyse der Moringerbsäure gab, betrug 54,94 (vgl. Journ. f. prakt. Chem. LI. p. 97); der Wasserstoff war bei einigen Analysen mit dem der Rufimorinsäure übereinstimmend; die Moringerbsäure gab 4,19—4,50—4,58, die Rufimorinsäure 4,31—4,38—4,70. Könnte man vielleicht an eine Isomerie der Moringerbsäure glauben? Es muss einer nächsten Arbeit vorbehalten bleiben, die Formel der Moringerbsäure mit denen der Phensäure und Rufimorinsäure in Einklang zu bringen.

---

*) Ich mache hierbei aufmerksam auf die Aehnlichkeit der Formeln derjenigen rothen Körper, welche als Zersetzungsproducte des Salicins durch Schwefelsäure sich bilden, mit denen der Rothgallussäure und Rufimorinsäure. Alle diese Körper lassen sich betrachten als Verbindungen von $C_{14}H_5 + O + HO$, denn:

$$C_{14}H_6O_3 = C_{14}H_5 + 2O + 2HO = \text{Olivin}$$
$$C_{14}H_6O_4 = C_{14}H_5 + 3O + HO = \text{Rutilin}$$
$$C_{14}H_7O_5 = C_{14}H_5 + 3O + HO = \text{Rufin}$$
$$C_{14}H_7O_8 = C_{14}H_5 + 6O + HO = \text{Rufimorinsäure}$$
$$C_{14}H_5O_8 = C_{14}H_5 + 8O = \text{Rothgallussäure.}$$

Warum ich die Formel der Rothgallussäure in $C_{14}H_5O_8$ umgewandelt habe, wird aus der später zu veröffentlichenden Abhandlung hervorgehen.

IV. Ueber die Zersetzungsproducte des Morins.

Das *Morin* ist neben der Moringerbsäure das gelbfärbende Princip des Gelbholzes.

Verhalten des Morins in der Wärme. Chevreul, der sich zuerst mit den Farbstoffen des Gelbholzes beschäftigte, giebt an, dass das Morin zum Theil unverändert sublimirt werden könne. Ich habe indess nachgewiesen, dass Chevreul nicht mit reinen Substanzen operirte und namentlich den Morinkalk für reinen Farbstoff hielt. — Wenn man Morin im Metallbade erhitzt, so ist es bei ungefähr 250° noch ziemlich unverändert; bei 300° schwärzt es sich, es entwickelt sich eine grosse Menge Kohlensäure und es geht eine kleine Menge eines gelben Oeles über, das sich in der Vorlage zu krystallinischen Körnern verdichtet: ausserdem bildet sich eine ziemliche Menge phenylige Säure. Das krystallinische Sublimat verhält sich gegen Reagentien durchaus wie *Phensäure*.

Da das Morin beim Erhitzen dasselbe Product giebt, wie die Moringerbsäure, so kann man das Morin als die Gallussäure der Moringerbsäure betrachten; die Pyrosäure steht demnach zu der letzteren, wie zu dem Morin in derselben Beziehung, wie die Brenzgallussäure zur Gerbsäure und Gallussäure. Für dieselbe Ansicht spricht die Isomerie beider Körper; gegen dieselbe, dass es mir bis jetzt noch nicht gelungen ist, die Moringerbsäure in Morin umzuwandeln. Ich bemerke hierbei, dass die Identität der Zersetzungsproducte des Morins und der Moringerbsäure durch völlige Uebereinstimmung aller Reactionen, nicht aber durch die Elementaranalyse nachgewiesen worden ist.

Verhalten des Morins zu concentrirter Schwefelsäure. Wenn man feingepulvertes Morin, mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, so erhält man eine dunkelgelbbraune Lösung, aus welcher sich weder beim Erwärmen, noch beim Stehenlassen ein rother Körper ausscheidet. Aus der Lösung lässt sich durch Wasser das Morin unverändert fällen. Wenn man die Schwefelsäurelösung erhitzt, so zersetzt sie sich unter Entwickelung von schwefliger Säure und phenyliger Säure.

In dem Verhalten concentrirter Schwefelsäure zu Morin und zu Moringerbsäure finden wir also eine bemerkenswerthe *Verschiedenheit.* Während die Moringerbsäure durch concentrirte

Schwefelsäure in Rufimorinsäure umgewandelt wird, bleibt das Morin unter gleichen Umständen unverändert. Umgekehrt ist das Verhalten bei der Eichengerbsäure, die durch Schwefelsäure nicht in Rothgallussäure übergeht, während die Gallussäure leicht in die rothe Säure übergeführt wird.

Die nächstfolgende Abhandlung soll ausführlichere Untersuchungen über die Identität der Phensäure mit dem Brenzcatechin, der Rufimorinsäure mit der Carminsäure, so wie über die Formeln *dieser* Körper und derjenigen der Moringerbsäure und des Morins enthalten. Namentlich sollen die bei der Behandlung der Moringerbsäure und der Rufimorinsäure mit Salpetersäure entstehende Nitrosäure wegen der möglichen Identität derselben mit der Nitrococcussäure de la Rue's berücksichtigt werden.

Schlüsse.

Aus der vorstehenden Abhandlung lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die *Moringerbsäure* und das *Morin* liefern bei der trocknen Destillation eine krystallinische Säure von der Formel $C_{12}H_6O_4$, die mit dem Namen *Phensäure* (Brenzmoringerbsäure) bezeichnet worden ist und mit dem *Brenzcatechin* Zwenger's identisch zu sein scheint.

2) Die *Moringerbsäure* giebt beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure eine rothe Säure $C_{14}H_7O_8$, welche *Rufimorinsäure* genannt worden ist und dieselbe Zusammensetzung und dieselben Eigenschaften wie die von Warren de la Rue entdeckte *Carminsäure* hat.

LIV.

Ueber einige Gährungs- und Verwesungs-Erscheinungen.

Von

Dr. **Buchner** jun.

(Aus d. Gelehrten Anzeigen der königl. Akademie d. Wissenschaften.)

Ich habe vor einiger Zeit *) der k. Akademie von einigen neuen, von mir gemachten Beobachtungen über die freiwillige

*) S. gelehrte Anzeigen der k. Akademie, Jahrg. 1848. Nr. 232.

Zersetzung der Rindsgalle berichtet, aus welchen hervorgeht, dass das *Taurin*, eines der hauptsächlichen Fäulnissproducte der Galle, welches man bisher für einen der unveränderlichsten Körper der organischen Chemie gehalten hat, zu den *gährungsfähigen Stoffen* gezählt werden müsse, weil es im Verlaufe dieser Fäulniss selbst wieder allmählich unter dem Einflusse des hierbei wirkenden Fermentes in einfachere Producte zerlegt wird. Ich habe damals auf die Gegenwart von schwefelsaurem Natron in gefaulter Galle aufmerksam gemacht und bewiesen, dass, da dieses Salz in frischer Galle ganz fehlt, dasselbe nur von der Veränderung des zuerst gebildeten Taurins, des einzigen schwefelhaltigen Zersetzungsproductes der Gallengährung, herrühren könne und zunächst durch Oxydation von *schwefliger Säure* (schwefligsaurem Natron) entstehe, deren unmittelbare Bildung aus dem Taurin von mir als höchst wahrscheinlich bezeichnet worden ist.

Die complexe Natur einer solchen Flüssigkeit, wie die in Fäulniss begriffene Galle ist, erlaubte mir aber damals das nähere Studium dieser neuen Art Gährung, welche ich zum Unterschied von der allgemeinen Gallengährung *Tauringährung* nenne, nicht, wesshalb ich zu den späteren Versuchen hierüber, welche ich jetzt mittheilen will, reines Taurin genommen habe.

Wird dieser Körper nebst einer angemessenen Menge doppelt kohlensauren Natrons in Wasser gelöst, zur gehörig verdünnten Flüssigkeit ein wenig Gallenblasenschleim, der hier als Ferment wirken soll, gesetzt und dieselbe an einen mässig warmen Ort hingestellt, so tritt nach einigen Tagen die Gährung deutlich ein. Sie giebt sich durch einen *faulig-ammoniakalischen Geruch*, durch das allmähliche Freiwerden von *kohlensaurem Ammoniak* und besonders durch die Entwickelung von *schwefliger Säure* zu erkennen, durch letztere, wenn eine Probe der Flüssigkeit mit einer starken Säure vermischt wird.

Ich habe bei meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand unentschieden lassen müssen, ob diese Entwicklung von schwefliger Säure durch gebildetes schwefligsaures oder unterschwefligsaures Alkali veranlasst werde; gegenwärtig aber kann ich nach wiederholten Versuchen mit Bestimmtheit sagen, dass bei fraglicher Gährung die *schweflige Säure* eines der unmit-

telbaren Produkte ist und dass, wenn bisweilen auch die Gegenwart von etwas Hyposulphit aus einer geringen Menge beim Erwärmen mit einer starken Säure sich ausscheidenden Schwefels wahrgenommen wird, dasselbe nur als Nebenprodukt in Fólge einer theilweisen Reduction von schon entstandenem schwefelsaurem Natron zu Schwefelnatrium und weiterer Umwandlung dieses in unterschwefligsaures Natron auftritt.

Die Menge der schwefligen Säure vermehrt sich ein Paar Wochen lang, nimmt aber hierauf, nach 5—6 Wochen ungefähr, wieder ab und verschwindet zuletzt in dem Maasse, als das gebildete schwefligsaure Natron unter Lufteinfluss zu schwefelsaurem Natron oxydirt wird.

Es wurde, damit das Taurin unter ähnlichen Umständen wie in faulender Galle sich befinde, doppelt-kohlensaures Natron zugesetzt, denn ich habe gefunden, dass es ohne Gegenwart einer alkalischen Basis vom Ferment nicht zersetzt wird; aus einer mit etwas Gallenschleim versetzten Taurinlösung konnte nach vier Wochen das Taurin wieder in unverändertem Zustande erhalten werden; die Flüssigkeit enthielt nach dieser Zeit nur leise Spuren von Schwefelsäure, die der geringen Menge Ammoniaks zu entsprechen scheinen, welches bei der Fäulniss der geringen Quantität Gallenblasenschleimes als alkalisches, die Zersetzung einer Spur Taurins unterstützendes Mittel auftritt. Das Alkali ist also bei dieser Art Gährung als ein die letztere prädisponirendes Agens nothwendig; es muss die Gährungsproducte binden, welche, wenn sie frei bleiben, die Wirkung des Fermentes hemmen und mithin die Gährung selbst unmöglich machen würden.

Es braucht wohl kaum erwähnt zu werden, dass ich mich durch einen besondern Versuch überzeugt habe, dass das Taurin durch doppeltkohlensaures Alkali ohne Gegenwart eines Fermentes eben so wenig verändert wird, wie durch letzteres ohne Beisein des ersteren. Sobald man aber beide Agentien gleichzeitig auf Taurin einwirken lässt, findet die Gährung oder vielmehr *Gährungs-Verwesung* auf die vorher beschriebene Weise statt.

Ich habe in meiner ersten Notiz erwähnt, dass die höchst wahrscheinliche Bildung von schwefliger Säure aus dem Taurin in einer faulenden Flüssigkeit an die Bildung derselben Säure

bei der in neuerer Zeit von Redtenbacher näher studirten Einwirkung von ätzendem Kali auf Taurin erinnere; meine neueren Beobachtungen aber haben mich gelehrt, dass die ganze Tauringährung in Beziehung auf die dabei entstehenden Producte mit der Einwirkung starker Alkalien auf Taurin identisch ist. Unter dem Einflusse des schmelzenden Aetzkalis zerfällt das mit dem *sauren schwefligsauren Aldehyd-Ammoniak* isomere Taurin in *schweflige Säure*, in *Aldehyd* oder dessen Elemente und in Ammoniak, welches gasförmig entweicht, während der Aldehyd sogleich zu *Essigsäure* oxydirt und diese nebst der schwefligen Säure vom Kali gebunden wird. Dieselbe Zersetzung erleidet dieser Stoff in der That auch durch die Einwirkung eines Fermentes unter Mithülfe des doppeltkohlensauren Natrons, dessen Basis die schweflige Säure so wie die durch Oxydation aus den Elementen des Aldehyds entstehende Essigsäure aufnimmt und dessen Säure mit dem Ammoniak als kohlensaures Ammoniak sich verflüchtiget.

So leicht und sicher aber auch die Wahrnehmung der Bildung von Ammoniak und schwefliger Säure bei dieser Gährung ist, eben so schwierig wird die Auffindung des dritten vorausgesetzten Productes, nämlich der Essigsäure, unter den angegebenen Umständen. Ich habe zwar schon in meiner früheren Mittheilung auf die Gegenwart von Essigsäure in gefaulter Galle aufmerksam gemacht, allein in dem Destillat, welches man aus der der Gährung unterworfenen Taurinlösung mit Phosphorsäure erhält, konnte ich, nachdem daraus die schweflige Säure durch Bleihyperoxyd entfernt war, bei weitem nicht die erwartete Menge Essigsäure bekommen, und noch mehr überraschte es mich, als ich einmal von dieser sonst so leicht erkennbaren Säure so viel wie gar nichts und auch keine ihr analoge Säure auffinden konnte.

Besondere Versuche haben mir aber hierüber bald die nöthige Aufklärung verschafft. Ich habe nämlich gefunden, dass eine neutrale Auflösung von essigsaurem Alkali, wenn man ihr etwas thierischen Schleim zusetzt, bald alkalisch und binnen ein Paar Wochen ganz und gar in kohlensaures Alkali verwandelt wird. Es ist zwar jedem Apotheker bekannt, dass die essigsaure Kaliflüssigkeit nach längerer Zeit verdirbt und zu *kohlensaurem Kali* wird; allein zu dieser Veränderung sind Monate er-

forderlich, während sie mit Beihülfe eines schon in Zersetzung begriffenen, als Ferment wirkenden organischen Körpers nur weniger Wochen zur Vollendung bedarf. Ein Stück fauler Leber, Emulsinlösung, gewöhnliche Bierhefe zeigten sich zur Unterstüzzung dieser Umwandlung eben so tauglich wie faulender thierischer Schleim, welcher ohne Zweifel die Ursache war, dass auch das bei der Tauringährung zuerst gebildete essigsaure Natron im Verlaufe dieser Gährung wieder verschwand.

Diese Erfahrung hat mich veranlasst, zu sehen, wie sich andere Alkalisalze mit organischen Säuren unter dem Einflusse von Fermenten verhalten. Ich habe bisher in dieser Beziehung das *citronensaure, weinsteinsaure, bernsteinsaure* und *oxalsaure Alkali* geprüft und gefunden, dass auch diese Verbindungen in mehr oder minder kurzer Zeit in kohlensaure Salze verwandelt werden, wenn man ihre wässerigen verdünnten Auflösungen mit etwas Ferment, wozu ich gewöhnlich einen kalt bereiteten wässerigen Auszug von Mandelkleie genommen habe, vermischt und an einem mässig warmen Ort der Luft aussetzt. Bei einigen dieser Salze; bei denjenigen nämlich, deren Säuren eine etwas complicirte Zusammensetzung haben, geht diese Umwandlung besonders schnell vor sich, am schnellsten beim citronensauren und weinsteinsauren Alkali, minder schnell erfolgt sie beim bernsteinsauren und essigsauren Salze, und am langsamsten beim oxalsauren, dessen einfach constituirte Säure bekanntlich an der Grenze der organischen und unorganischen Körper steht.

Wir haben also hier eine Reihe von Verwesungserscheinungen, wo mehrere organische Säuren unter dem unverkennbaren Einflusse in Zersetzung begriffener stickstoffhaltiger Materien und unter der gleichzeitigen Mithülfe einer alkalischen Basis eine solche Veränderung erleiden, dass bei Zutritt der Luft ihre verbrennlichen Elemente, ihr Wasserstoff zu Wasser und ihr Kohlenstoff zu Kohlensäure oxydirt werden. Von der hiebei erzeugten Kohlensäure können höchstens nur zwei Mischungsgewichte von einem Mischungsgewicht des Alkalis gebunden werden; da nun mit Ausnahme der Oxalsäure alle übrigen genannten Säuren in ihren neutralen Salzen mehr als zwei Mischungsgewichte Kohlenstoff enthalten und mithin mehr als zwei Mischungsgewichte Kohlensäure liefern, so ist klar, dass ein Theil dieser

stitution der Aepfelsäure und Citronensäure bei ihrer scheinbar gleichen Zusammensetzung liefert.

Es bleibt mir noch zu erwähnen übrig, dass ich die *Hippursäure* und das aus dieser darstellbare *Glykokoll* (*Leimsüss*) als im hohen Grade gährungsfähige Körper erkannt habe. Die erstere scheint unter Einfluss eines Fermentes und bei Gegenwart eines Alkalis ebenso zersetzt zu werden, wie durch die von Dessaignes studirte Einwirkung der concentrirten Salzsäure, nämlich in *Benzoësäure* und *Glykokoll*, welches letztere aber unmittelbar darauf unter Entwicklung einer bedeutenden Menge kohlensauren Ammoniaks selbst wieder in einfachere Producte zerlegt wird. Die Fäulniss des Pferdeharns scheint mir im Wesentlichen in nichts anderem als in der Aufeinanderfolge der Hippursäure- und der Glykokoll-Gährung zu bestehen, worüber ich indessen erst später Näheres berichten kann, wenn ich alle die Hindernisse beseitiget habe, welche sich derartigen Forschungen theils scheinbar, theils wirklich entgegenstellen.

LVIII.

Ueber die Gewinnung des Sauerstoffgases aus der atmosphärischen Luft.

Von

Boussingault.

(*Compt. rend. XXXII. p. 261.*)

Seit langer Zeit schon habe ich mich damit beschäftigt, den in der atmosphärischen Luft mit Stickstoff gemengt enthaltenen Sauerstoff rein und in beträchtlicher Menge auszuziehen.

Es ist in der That sonderbar, dass bis jetzt keine Versuche angestellt worden sind, den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, von welcher er ein Fünftel ausmacht, zu gewinnen. Das erste und vielleicht das einzige Mal, wo man eine Substanz den Sauerstoff in fester Form aufnehmen sah, um ihn dann rein und gasförmig wieder abzugeben, war der merkwürdige Versuch von Lavoisier, wobei derselbe die Elemente der Luft von einander dadurch trennte, dass er Quecksilber mit einem geringen Volumen Luft erhitzte; zu diesem Zwecke musste das

Metall zwölf Tage lang fast bis zum Sieden erhitzt werden, um nur kleine Mengen von rothem Quecksilberoxyd zu erhalten, aus welchem dann durch Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe einige Kubikcentimeter Sauerstoff dargestellt wurden. Die Methode ist aber keineswegs im Grossen ausführbar, denn eines Theils ist die Ausbeute zu gering, andern Theils kann man den Sauerstoff nicht in demselben Gefässe entwickeln, in welchem das Metall oxydirt worden ist.

Unter der kleinen Anzahl von Körpern, die zur Lösung der Aufgabe Anwendung finden konnten, gab ich dem Baryt den Vorzug und stützte mich dabei auf die bekannte Eigenschaft desselben, bei nicht zu hoher Temperatur Sauerstoff zu fixiren und denselben bei hinreichend hoher Temperatur wieder abzugeben.

Es ist bekannt, dass wenn man einen Sauerstoffstrom über Barytstückchen leitet, die sich in einer bis zur sehr dunklen Rothglühhitze erhitzten Porcellanröhre befinden, das Gas vollständig absorbirt wird. Die Absorption geht so vollständig vor sich, dass der Sauerstoff am anderen Ende der Röhre erst dann erscheint, wenn der Baryt gänzlich überoxydirt ist. Es ist diess die von Thénard zur Bereitung des Baryumsuperoxydes angewendete Methode. Wenn man, nachdem sich das Superoxyd gebildet hat, die Temperatur bis zum Kirschrothglühen steigert, so zersetzt sich das Superoxyd fast augenblicklich, und man erhält, wenn man ein Kilogramm Substanz behandelt, 73 Liter Sauerstoffgas. Nach der Zersetzung hat der Baryt sein früheres Ansehn und seine ursprünglichen Eigenschaften wieder angenommen; man kann denselben von Neuem oxydiren, dann daraus Sauerstoff entwickeln und so fort. Auf diese Eigenschaft des Baryts, sich in ziemlich engen Temperaturgrenzen zu oxydiren und sich wieder zu desoxydiren, gründete ich mein Verfahren, den Sauerstoff aus der Luft zu isoliren, nachdem ich nachgewiesen hatte, dass der Baryt durch einen Strom trockner von Kohlensäure befreiter Luft in Superoxyd verwandelt werden könne.

Der von mir angewendete Apparat besteht in einer Porcellan- oder Steinzeugröhre, die in einem mit Kuppel versehenen Ofen liegt. In der Röhre befindet sich der Baryt in Stückchen; an dem einen Ende der Röhre befindet sich ein Hahn, um die Luft

stitution der Aepfelsäure und Citronensäure bei ihrer scheinbar gleichen Zusammensetzung liefert.

Es bleibt mir noch zu erwähnen übrig, dass ich die *Hippursäure* und das aus dieser darstellbare *Glykokoll (Leimsüss)* als im hohen Grade gährungsfähige Körper erkannt habe. Die erstere scheint unter Einfluss eines Fermentes und bei Gegenwart eines Alkalis ebenso zersetzt zu werden, wie durch die von Dessaignes studirte Einwirkung der concentrirten Salzsäure, nämlich in *Benzoësäure* und *Glykokoll,* welches letztere aber unmittelbar darauf unter Entwicklung einer bedeutenden Menge kohlensauren Ammoniaks selbst wieder in einfachere Producte zerlegt wird. Die Fäulniss des Pferdeharns scheint mir im Wesentlichen in nichts anderem als in der Aufeinanderfolge der Hippursäure- und der Glykokoll-Gährung zu bestehen, worüber ich indessen erst später Näheres berichten kann, wenn ich alle die Hindernisse beseitiget habe, welche sich derartigen Forschungen theils scheinbar, theils wirklich entgegenstellen.

LVIII.

Ueber die Gewinnung des Sauerstoffgases aus der atmosphärischen Luft.

Von

Boussingault.

(Compt. rend. XXXII. p. 261.)

Seit langer Zeit schon habe ich mich damit beschäftigt, den in der atmosphärischen Luft mit Stickstoff gemengt enthaltenen Sauerstoff rein und in beträchtlicher Menge auszuziehen.

Es ist in der That sonderbar, dass bis jetzt keine Versuche angestellt worden sind, den Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft, von welcher er ein Fünftel ausmacht, zu gewinnen. Das erste und vielleicht das einzige Mal, wo man eine Substanz den Sauerstoff in fester Form aufnehmen sah, um ihn dann rein und gasförmig wieder abzugeben, war der merkwürdige Versuch von Lavoisier, wobei derselbe die Elemente der Luft inander dadurch trennte, dass er Quecksilber mit einem 1 Volumen Luft erhitzte; zu diesem Zwecke musste das

Metall zwölf Tage lang fast bis zum Sieden erhitzt werden, um nur kleine Mengen von rothem Quecksilberoxyd zu erhalten, aus welchem dann durch Erhitzen in einem verschlossenen Gefässe einige Kubikcentimeter Sauerstoff dargestellt wurden. Die Methode ist aber keineswegs im Grossen ausführbar, denn eines Theils ist die Ausbeute zu gering, andern Theils kann man den Sauerstoff nicht in demselben Gefässe entwickeln, in welchem das Metall oxydirt worden ist.

Unter der kleinen Anzahl von Körpern, die zur Lösung der Aufgabe Anwendung finden konnten, gab ich dem Baryt den Vorzug und stützte mich dabei auf die bekannte Eigenschaft desselben, bei nicht zu hoher Temperatur Sauerstoff zu fixiren und denselben bei hinreichend hoher Temperatur wieder abzugeben.

Es ist bekannt, dass wenn man einen Sauerstoffstrom über Barytstückchen leitet, die sich in einer bis zur sehr dunklen Rothglühhitze erhitzten Porcellanröhre befinden, das Gas vollständig absorbirt wird. Die Absorption geht so vollständig vor sich, dass der Sauerstoff am anderen Ende der Röhre erst dann erscheint, wenn der Baryt gänzlich überoxydirt ist. Es ist diess die von Thénard zur Bereitung des Baryumsuperoxydes angewendete Methode. Wenn man, nachdem sich das Superoxyd gebildet hat, die Temperatur bis zum Kirschrothglühen steigert, so zersetzt sich das Superoxyd fast augenblicklich, und man erhält, wenn man ein Kilogramm Substanz behandelt, 73 Liter Sauerstoffgas. Nach der Zersetzung hat der Baryt sein früheres Ansehn und seine ursprünglichen Eigenschaften wieder angenommen; man kann denselben von Neuem oxydiren, dann daraus Sauerstoff entwickeln und so fort. Auf diese Eigenschaft des Baryts, sich in ziemlich engen Temperaturgrenzen zu oxydiren und sich wieder zu desoxydiren, gründete ich mein Verfahren, den Sauerstoff aus der Luft zu isoliren, nachdem ich nachgewiesen hatte, dass der Baryt durch einen Strom trockner von Kohlensäure befreiter Luft in Superoxyd verwandelt werden könne.

Der von mir angewendete Apparat besteht in einer Porcellan- oder Steinzeugröhre, die in einem mit Kuppel versehenen Ofen liegt. In der Röhre befindet sich der Baryt in Stückchen; an dem einen Ende der Röhre befindet sich ein Hahn, um die Luft

nach Willkür zutreten zu lassen oder abzuschliessen. Von dem anderen Ende gehen zwei mit zwei Hähnen versehene Röhren aus; die eine communicirt mit einem Aspirator, die andere mit einem Gasometer.

Durch das Ausfliessen des Wassers aus dem Aspirator tritt die Luft in die Röhre ein, die bis zum Dunkelrothglühen erhitzt und auf dieser Temperatur erhalten wird. Der Baryt überoxydirt sich. Nach einer gewissen Zeit, wenn man glaubt, dass sich der Baryt hinreichend oxydirt habe — denn eine vollständige Oxydation ist ja nicht nothwendig — schliesst man den Hahn an dem einen Ende, so wie den Hahn des Aspirators an dem anderen Ende, und stellt die Verbindung der Röhre mit dem Gasometer durch Oeffnen des dritten Hahnes her. Man steigert nun die Temperatur, wozu man nur das Thürchen des Ofens zu öffnen braucht, und bald entwickelt sich der von dem Baryt fixirte Sauerstoff und geht in das Gasometer.

Nachdem die Gasentwickelung beendigt ist, was sehr schnell geschieht, schliesst man das Gasometer, mässigt das Feuer und lässt den Aspirator von Neuem wirken. Nach der Ueberoxydation des Baryts desoxydirt man von Neuem und so fort. Der Baryt verhält sich in der Rothglühhitze gewissermaassen wie ein Filter, auf welchem der Sauerstoff zurückbleibt, während der Stickstoff durchgeht.

Der Apparat, den ich so eben beschrieben habe, ist in meinem Laboratorium während des Monats Mai 1849 benutzt worden. Wenn ich gezögert habe, mein Verfahren bekannt zu machen, so lag diess daran, dass ich in der Praxis auf Schwierigkeiten traf, die ich nur nach vielen Versuchen heben konnte.

Wenn man den Baryt das erste Mal benutzt, so geht der Versuch vollkommen befriedigend vor sich; nach einigen Operationen, zuweilen schon nach der zweiten Oxydation, kommt es aber vor, das für dasselbe Volumen Luft, das mit gleicher Schnelligkeit durch die Röhre strömt, die Menge des durch den Baryt fixirten Sauerstoffs beträchtlich abnimmt. Von der Grösse dieser Abnahme kann man sich am Besten durch folgende Zahlen überzeugen, die ich ohne Auswahl aus meinem Journal entnehme. Diese Zahlen beziehen sich auf 250 Grammen Baryt.

Ich erhielt nach der

ersten	Oxydat.	15,5	Lit.	Sauerst.	Temp.	14—18°	Barom.	760	Millim.
zweiten	„	11,8	„	„	„	„	„	„	„
dritten	„	8,5	„	„	„	„	„	„	„
vierten	„	5,9	„	„	„	„	„	„	„

Bei einem andern Versuche, bei welchem die Oxydation des Baryts nicht so weit gegangen war, erhielt ich nach der

ersten	Oxydat.	11,7	Lit.	Sauerst.	Temp.	14,19°	Barom.	750	Millim.
zweiten	„	11,7	„	„	„	„	„	„	„
dritten	„	11,7	„	„	„	„	„	„	„
vierten	„	10,5	„	„	„	„	„	„	„
fünften	„	8,6	„	„	„	„	„	„	„
sechsten	„	6,8	„	„	„	„	„	„	„
siebenten	„	3,8	„	„	„	„	„	„	„

Bei diesem so beständigen Resultate von Versuchen, die länger als zwei Monate fortgesetzt wurden, musste ich, nachdem ich mich überzeugt hatte, dass diese Resultate nicht einem Fehler in der Zusammenstellung des Apparates zugeschrieben werden konnten, annehmen, dass die Luft in Folge der Schnelligkeit, mit der dieselbe durch den Reinigungsapparat strömt, nicht alle Kohlensäure und alles Wasser verliere, und dass geringe Mengen dieser Substanzen, indem sie sich mit dem Baryt vereinigten, sein Fixirungvermögen für den Sauerstoff verminderten. Die Controleapparate (*Tubes temoins*) zeigten jedoch durch die Unveränderlichkeit ihres Gewichtes, dass die eingeführte Luft weder Feuchtigkeit noch Kohlensäure enthielt.

Ich glaubte sodann, dass es in der Luft gewisse Substanzen gäbe, die durch die Desiccatoren nicht aufgenommen würden. Diese Annahme war aber auch nicht stichhaltig, da die Annahme der absorbirenden Fähigkeit des Baryts sich selbst zeigte, wenn man den Baryt mit reinem Sauerstoffgase oxydirte und desoxydirte, oder die Oxydation mit einem so kleinen Volumen Luft vornahm, dass die Gegenwart einer wägbaren Menge eines fremden Stoffes darin unmöglich angenommen werden konnte. Die Versuche mit Sauerstoff oder mit einem bestimmten Volumen Luft wurden mit einigen Grammen Baryt angestellt, die sich in einem Platinnachen befanden. Letzterer wurde in eine Porcellanröhre gebracht. Das Gasometer war durch eine oder zwei über Quecksilber befindliche Glasglocken ersetzt, die in Kubikcentimeter getheilt waren.

Sogleich beim Anfang dieser Versuche hatte ich die Beobachtung gemacht, dass der Baryt, nachdem er längere Zeit erhitzt worden war, sich beträchtlich zusammengezogen hatte, einige Male sogar *gesintert* erschien. In dem einen Falle, wo behufs der Austreibung des Sauerstoffs der Baryt bis zur Weissglühhitze erhitzt worden war, fand sich der Baryt geschmolzen.

Als ich den zu diesen Versuchen benutzten Baryt in Salpetersäure löste, blieb eine ziemliche Menge Kieselerde ungelöst zurück. Der Baryt, wie er gewöhnlich erhalten wird, enthält nicht unbedeutende Mengen von Kieselerde und Thonerde. Thenard, der diese Beobachtung zuerst machte, leitete die Gegenwart dieser Erden von den Porcellangefässen her, in welchen man den salpetersauren Baryt längere Zeit zu glühen pflegt. Nimmt man das Glühen aber in einem Platingefäss oder, wie ich Gründe habe anzunehmen, in einem eisernen Gefässe vor, so erhält man Baryt, der von Kieselsäure und Thonerde vollkommen frei ist, und in der Hitze nicht zusammensintert, so lange man die Berührung mit erdigen Substanzen vermeidet. Ein solcher Baryt scheint bis ins Unendliche zur Ausziehung des Sauerstoffs aus der atmosphärischen Luft dienen zu können.

Es folgt nun eine Reihe von Oxydationen von reinem Baryt in einem Luftstrome; die Zahlen beziehen sich auf 25 Grammen Substanz. Es wurden erhalten nach der

ersten	Oxydat.	1,70	Lit.	Sauerst.	Temp.	15°	Barom.	759 Millim.
zweiten	„	1,79	„	„	„	17°	„	„ „
dritten	„	1,82	„	„	„	14°	„	„ „
vierten	„	1,74	„	„	„	17°	„	„ „
fünften	„	1,74	„	„	„	19°	„	„ „
sechsten	„	1,64	„	„	„	19°	„	„ „
neunten	„	1,58	„	„	„	17°	„	„ „
zehnten	„	1,72	„	„	„	19°	„	„ „
eilften	„	1,75	„	„	„	19°	„	„ „

Obgleich es nun festgestellt war, dass die Abnahme der absorbirenden Kraft des Baryts nicht von der Gegenwart von Wasserdampf oder Kohlensäuregas herrühre, die in der Luft noch enthalten sein konnten, wünschte ich doch den Effect zu kennen, den dieser Dampf und die Kohlensäure in dem Falle ausüben würden, wenn man die Luft nicht gereinigt in dem Apparat eintreten liesse.

Ich liess über 2,595 Gr. Baryt, die sich in einem Platinnachen befanden, einen Strom Luft, die nicht entwässert und von Kohlensäure befreit worden war, streichen. Die Luft wurde langsam strömen gelassen, die Röhre zum Dunkelrothglühen erhitzt, und der Sauerstoff nach der Desoxydation in einer über Quecksilber befindlichen graduirten Glasglocke aufgefangen. Jede Oxydation dauerte eine Viertel bis eine halbe Stunde; es wurden erhalten nach der

ersten	Oxydat.	159	Kubikc.	Sauerst.	Temp.	14°	Barom.	760	Millim.
zweiten	„	158	„	„	„	15°	„	„	„
neunten	„	162	„	„	„	18°	„	„	„
zehnten	„	157	„	„	„	18°	„	„	„

Bei diesem Versuch hatte das Gewicht des Baryts nur um 0,087 Gr. zugenommen, und doch waren durch die Röhre 50 Lit. Luft (von 12—18°) hindurchgegangen. Diese Luft musste enthalten 0,040 Gr. Kohlensäure, und wenn sie mit Wasserdampf gesättigt gewesen wäre, 0,5 Gr. Wasser. Es ist daher wahrscheinlich, dass der Baryt unter diesen Umständen nicht alles Wasser und alle Kohlensäure aufgenommen hat, die es hätte aufnehmen können. Nichtsdestoweniger hat der Baryt für diese Substanzen die stärkste Verwandtschaft, so sah ich z. B., dass derselbe in der Dunkelrothglühhitze Kohlensäure absorbirte. Seine Verwandtschaft für das Wasser ist nicht minder stark; das Barythydrat schmilzt in der Weissglühhitze ohne zersetzt zu werden. Der Versuch zeigt aber, dass kohlensaurer Baryt, den man in einem Platinnachen in einem Porcellanrohre in einem Strome trockner Luft bis zur Rothglühhitze erhitzt, langsam aber sicher Kohlensäure verliert. In der Weissglühhitze geht die Zersetzung minder langsam vor sich, es bedarf aber zu ihrer Vollendung immer noch einer beträchtlichen Zeit.

Unter denselben Bedingungen wird das Hydrat schnell zersetzt; verfährt man quantitativ und erhitzt man bis zur Kirschrothglühhitze, um alles Superoxyd zu zerstören, so erhält man Aetzbaryt. Das Hydratwasser ist durch den trocknen Luftstrom vollständig ausgetrieben worden. Diese Thatsachen erklären, warum nicht getrocknete Luft, sobald dieselbe nicht mehr als einige Tausendstel Kohlensäure enthält, nicht sogleich die absorbirende Kraft des Baryts verringert.

Nach den von mir angegebenen Versuchen kann man ohne Schwierigkeit den Sauerstoff von dem Stickstoff in der atmosphärischen Luft trennen. Ich begnüge mich vor der Hand einfach, dasselbe als ein Laboratoriumsverfahren darzustellen; ich kann jedoch nicht umhin, einige Zahlen anzuführen, die das Verfahren auch noch in anderer Hinsicht interessant machen. So führe ich an, dass zehn Kilogramme Baryt durch ihre Ueberoxydation und nachherige Desoxydation 730 Liter Sauerstoff geben können; diese Zahl erfordert die Theorie. Aber bei der Schnelligkeit des Verfahrens darf man, so weit wie es mindestens jetzt scheint, auf nicht mehr als auf 600 Liter rechnen. Arbeitet man mit 100 Kilogrammen Substanz, die auf 8—10 Cylinder, welche sich in einem einzigen Ofen befinden, vertheilt sind, so wird man bei jeder Desoxydation 6000 Liter Sauerstoffgas erhalten, und da man höchst wahrscheinlich vier bis fünf Operationen in vierundzwanzig Stunden vollenden kann, so kann man in dieser Zeit 24,000—36,000 Liter Sauerstoff darstellen.

Die Anwendung des Baryts kann heutzutage keine ernsten Schwierigkeiten darbieten, da man jetzt Tausende von Kilogrammen dieses Körpers darstellt, seitdem Dubrunfaut in der Zuckerindustrie ein Mittel zur Ausscheidung des Zuckers aus der Melasse mit Hülfe von Baryt angegeben hat. Um mein Verfahren im Grossen anwendbar zu machen, bedarf es aber noch einer Reihe von Versuchen. Es ist z. B. der Einfluss der Schnelligkeit des Luftstromes auf die Oxydation, und die Anwendbarkeit erhitzter Luft zur Beförderung der Oxydation zu untersuchen.

LIX.

Ueber die Zusammensetzung der bei der Porcellanfabrikation in China angewendeten Substanzen.

Von

Ebelmen und *Salvetat.*

(Annal. de Chim. et de Phys. XXXI, p. 257.)

Erste Abhandlung.

Die in der vorliegenden Abhandlung niedergelegten Analysen wurden mit einer Reihe von Rohstoffen und Farben angestellt, welche in China bei der Fabrikation und in der Ausschmückung des Porcellans Anwendung finden. Die meisten dieser Substanzen wurden von einem in China lebenden katholischen Priester, dem Pater Ly, gesammelt. Die übrigen wurden von Herrn Itier von Canton mitgebracht; letztere betreffen mehr die zur Ausschmückung angewandten Farben.

Wir fanden ferner in einer gleichfalls vom Pater Ly gebildeten Sammlung, welche durch Stanislas Julien, den gelehrten Orientalisten der Ecole des Mines übergeben worden war, einige Rohmaterialien und einige Farben, deren Zusammensetzung von uns bestimmt wurde.

Die Sendung des Pater Ly war mit einer Beschreibung des von den Chinesen zur Darstellung der zur Porcellanfabrikation dienenden Materialien, angewandten Verfahrens, begleitet. Die Schlüsse, die aus den Resultaten der Prüfung der übersendeten Substanzen, ihrer chemischen Analyse und aus den Details des Briefes des P. Ly gezogen werden konnten, lieferten uns über die chinesische Porcellanfabrikation wichtige Aufschlüsse. Wir glaubten, dass es für das Publicum, sowie für die Porcellanfabrikanten nicht ohne Interesse sein würde, mit Genauigkeit die Natur und die Zusammensetzung der Substanzen, die man in China seit langer Zeit mit so viel Kunst und Geschicklichkeit zur Fabrikation des Porcellans verwendet, kennen zu lernen. Die Vergleichungen zwischen diesen und ähnlichen europäischen Fabrikationen werden nicht ohne allen Nutzen sein.

Wir beschäftigen uns in dieser Abhandlung:

1) Mit der Zusammensetzung der Substanzen, die zur Fabrikation der Massen und Glasuren angewendet werden.

1) Mit den Emails und Farben behufs der Porcellanmalerei.

Erste Abtheilung.

Die Materialien zur Porcellanfabrikation.

Ehe wir zu dem eigentlichen Gegenstande übergehen, wollen wir einen Theil des Briefes des P. Ly vorausschicken, welcher die überschickten Proben begleitete.

Ueber das Verfahren der Porcellanfabrikation in China.

„Alle Rohmaterialien zum Porcellan sind Steine, die man aus dem Boden oder aus Felsen gewinnt; davon ausgenommen sind die Substanzen von *Kao-ling* von *Tong-kang* und von *Sy-kang*, welche man aus dem Boden wie Sand ausgräbt, darauf in Wasser schlemmt, um die groben Theile abzuscheiden, und den zarteren, im Wasser suspendirten Theil zur Bereitung der Masse benutzt. Alle steinigen Substanzen werden zuerst in ein feines Pulver verwandelt, darauf mit Wasser in Berührung gebracht und die Masse mit einem Stabe umgerührt, damit die zarteren Theile sich absetzen; der über dem Absatze befindliche Theil wird abgezogen und etwas getrocknet, ehe man ihn zur Masse verarbeitet. Alle Massen werden nach *King-te-tching*, in die Häuser der Arbeiter gebracht. Ehe dieselben hier verarbeitet werden, mischt man sie von Neuem mit Wasser, um sie flüssig zu machen, lässt sie dann durch ein feines Sieb laufen, trocknet sie und nimmt sie darauf in Arbeit. Nicht alle Materialien zum Porcellan finden sich an demselben Orte, sondern an verschiedenen, zuweilen sehr entfernten Orten. Einige derselben kommen aus *Khy-men-hien*, einige aus *Fou-leang-hien*, andere aus *Yu-kan-hien*, noch andere sogar aus der Provinz *Hou-pé*, wie z. B. der *Chy-kao*. Zu *King-te-tching* kann man alle fein gepulverten und zur Masse vereinigten Substanzen kaufen; um die rohen und natürlich vorkommenden Substanzen zu erhalten, muss man überall Leute herumschicken, welche dieselben suchen. Ich fand zwölf Rohstoffe zur Porcellanfabrikation; aus keinem derselben allein können Porcellangefässe

fabricirt werden; zu der Fabrikation muss man mehrere derselben mit einander mischen. Die Porcellanarbeiter haben mir Folgendes mitgetheilt. Einige dieser Substanzen sind gewissermaassen die Knochen des Porcellans wie die *Kao-ling* von *Tong-kang* und von *Sy-kang*, andere bilden den Körper wie die *Kao-ling* von *San-pao-p̑ong*, von *Yu-kan-hien* u. s. w. Wenn man nun die Kaolinsubstanz zu Gefässen verwenden wollte, so würden die letzteren in dem Ofen Sprünge bekommen, weil der Kaolin zu hart ist; macht man umgekehrt Gefässe aus anderen Substanzen ohne Zusatz von Kao-ling, so lösen sie sich im Feuer auf (eben so wie die Blumen an der Sonne verwelken), weil sie das Feuer einundzwanzig Stunden lang nicht aushalten können. Ich unterscheide vier Sorten Porcellan. Zur Darstellung der ersten oder vorzüglichsten Sorte mischt man ein Pfund *Kao-ling* von *Tong-kang* mit zwei Pfunden Substanz von *Khy-men*; zu der zweiten vier Pfund *Say-pé* von *Tong-kang* und zwei Pfund *Kao-ling* von *Sy-kang*; zu der dritten zwei Pfund Substanz von *San-pao-p̑ong* und ein Pfund *Kao-ling* von *Tong-kang*; zu der vierten ein Pfund Masse von *Yu-kan-hien* mit einem Pfunde *Hoa-chy* und einem Pfunde *Kao-ling* von *Sy-kang*."

Aus den in dem Briefe des P. Ly enthaltenen Details geht hervor, dass man aus dem Boden Substanzen wie Sand gewinnt, die man mischt um daraus die thonigen Substanzen abzuscheiden, welche den feinsten Theil derselben bilden. Diese Substanzen sind die Kaoline von *Tong-kang* und von *Sy-kang*. Die übrigen Substanzen werden aus Gesteinen genommen, in Pulver verwandelt und das Pulver geschlemmt, um die gröbern Theile abzuscheiden. Der feinste, etwas getrocknete Theil wird darauf zugleich mit dem Kaolin zur Darstellung der Masse für verschiedene Porcellanarten angewendet.

Alle diese Details stimmen mit dem in Europa gebräuchlichen Verfahren überein. Hier mischt man, eben so wie in China, die rohen Porcellanthone, um die thonige Substanz abzuscheiden und mischt dieselbe darauf mit Quarz und Feldspathsand, der vorher durch Zerreiben und Schlemmen in ein unfühlbares Pulver verwandelt worden ist.

Die Analysen der uns von P. Ly übersendeten Substanzen

werden uns neue Anknüpfungspunkte zwischen der chinesischen und europäischen Porcellanfabrikation geben.

Kaoline.

Der Pater Ly sendete zwei Proben von rohem Kaolin, den Kaolin von *Tong-kang*, und den Kaolin von *Sy-kang*.

Kaolin von ***Tong-kang*** (Provinz: ***Fou-leang-hieng***). Dieser rohe Kaolin gab nach dem Waschen auf 214 Grm. Substanz 91 Grm. an der Luft bei 35—40° getrockneten Thon.

Der erhaltene Thon ist sehr weiss und fühlt sich sanft an. Er besitzt eine Plasticität, die dem des aus dem Kaolin von *Saint Yrieix*, den man in der Porcellanmanufactur von Sèvres anwendet, nicht unähnlich ist. Als derselbe dem Feuer eines Porcellanofens ausgesetzt wurde, blieb er weiss und ungeschmolzen; wohl aber war er stark zusammengebacken; vor dem Glühen brauste er mit Säure übergossen nicht auf.

Der bei dem Waschen zurückbleibende Rückstand enthält viel Quarz, vollkommen durch seine mineralogischen Kennzeichen und durch seine Umschmelzbarkeit vor dem Löthrohre erkennbar, Feldspathkrystalle zum Theil zersetzt, und Blättchen von weissem Glimmer in grosser Menge. Man findet darin auch durch die Verwitterung zerreiblich gewordene Aggregate von Quarz und Feldspath, in welchen der Quarz so vertheilt ist, wie in der Varietät von Granit, die man mit dem Namen *Schriftgranit* bezeichnet.

Es wurde nun der Thon untersucht. Nachdem der Gewichtsverlust, den lufttrockner Thon durch Erhitzen bis zum Rothglühen erleidet, bestimmt worden war, wurden zwei Gramme desselben mit kohlensaurem Natron in einem Platintiegel aufgeschlossen, und sodann die Kieselerde, die Thonerde, das Eisenoxyd, der Kalk und die Talkerde nach dem gewöhnlichen Verfahren bestimmt. Ein anderer Antheil der Substanz wurde zur Bestimmung der Alkalien mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen; das erhaltene Gemenge von schwefelsauren Alkalien und schwefelsaurer Talkerde wurde durch essigsauren Baryt getrennt. Die auf diese Weise als Chlormetalle erhaltenen Alkalien wurden auf Natron geprüft. Es ergab sich, dass der Kaolin von ***Tong-kang*** *keine* merkliche Menge von Natron enthielt.

Es folgen nun die Resultate zweier Analysen:

Wasser	11,2
Kieselerde	50,5
Thonerde	33,7
Eisenoxyd	1,8
Talkerde	0,8
Kali	1,9
Natron	—
Verlust	0,1
	100,0

Es findet die grösste Uebereinstimmung in der Zusammensetzung des Thons von Tong-kang und der des folgenden statt, der durch Waschen aus dem Kaolin von Saint-Yrieix erhalten worden ist:

Wasser	12,62
Kieselerde	48,37
Thonerde	34,95
Eisenoxyd	1,26
Talkerde	Spuren
Kali, Natron	2,40
Verlust	0,40
	100,00

Kaolin von *Sy-kang* (Provinz *Fou-leang-hien*). Diese Varietät ist sehr quarzhaltig und giebt beim Waschen nicht mehr als 7 p. C. Thon. Der Rest besteht aus Quarzkörnern, aus zum Theil verwitterten, rosenrothen Feldspathkrystallen und aus braunem oder goldgelbem Glimmer. Die Analyse dieses Kaolins ergab folgende Resultate; die Zusammensetzung des durch Waschen des quarzhaltigen Kaolins von Saint-Yrieix erhaltenen Thons ist zur Vergleichung der Analyse des Kaolins von *Sy-kang* beigefügt worden:

	Kaolin v. Sy-kang.	Kaolin v. Saint-Yrieix.
Wasser	8,2	7,2
Kieselerde	55,3	56,9
Thonerde	30,3	31,6
Eisenoxyd	2,0	0,5
Talkerde	0,4	—
Kalk	—	0,5
Kali	1,1	3,4 (Kali und Natron)
Natron	2,7	
	100,0	100,1

Aus den vorstehenden Resultaten folgt, dass die aus den chinesischen Kaolinen durch Waschen erhaltenen Thone mit denen, deren wir uns in der französischen Porcellanfabrikation bedienen, die grösste Aehnlichkeit haben; wir müssen jedoch

einen kleinen Unterschied in dem Ursprunge beider anführen. Die Kaoline von Saint-Yrieix rühren von der Verwitterung von Pegmatitlagern her; in dem nämlichen Steinbruche findet sich festes und hartes Feldspathgestein neben kaolinisirtem und zerreiblich gewordenen. In dem Rückstand von dem Waschen des Kaolins findet sich sehr selten Glimmer. Das häufige Vorkommen des Glimmers in den Rückständen des chinesischen Kaolins und die Natur der anderen mineralogischen Bestandtheile, aus denen diese Rückstände bestehen, zeigen, dass die Kaoline von *Tong-kang* und von *Sy-kang* in der That durch Verwitterung wirklicher granitischer Gesteine entstanden sind. Oben wurde die Aehnlichkeit gewisser Stücke dieses Rückstandes mit dem Schriftgranit erwähnt. Der gewaschene Kaolin von *Sy-kang* giebt im Gutfeuer eines Porcellanofens ein gelbliches Product. Der rohe Kaolin war zum grossen Theil geschmolzen und zeigte Eisenflecken, die von dem darin enthalten gewesenen braunen Glimmer herrührten.

Wir hatten keine anderen Kaoline unter den Substanzen zu analysiren, welche die Chinesen als die *Knochen des Porcellans*, d. h. als diejenige Substanz betrachten, welche dem Geschirr die Eigenschaft ertheilt, der Einwirkung der Wärme zu widerstehen. Der andere Theil der Porcellanmasse oder das *Fleisch des Porcellans*, das heisst derjenige Theil, welcher dem Porcellan das Durchschimmernde giebt, rührt von Gesteinen aus verschiedenen Gegenden her; die Textur, die chemische Zusammensetzung und andere Kennzeichen stimmen aber bei allen merkwürdig überein.

Substanzen, die man mit dem Kaolin zur Bereitung der Porcellanmasse mischt.

In der Sendung des Pater Ly befanden sich die rohen und die präparirten Substanzen. Hr. Ly giebt an, dass man in *King-te-tching* *), einer Stadt, in welcher man ungeheure Quantitäten Porcellan fabricirt, alle präparirten Materialien vorfindet, dass aber die Rohmaterialien sehr weit und von sehr entfernt von

*) Nach d'Entrecolles giebt es in dieser Stadt mehr als dreitausend Porcellanöfen. Dieselbe hat über 100,000 Einwohner.

einander gelegenen Orten hergeholt werden mussten. Wir haben zugleich, so weit diess uns möglich war, die rohe Substanz und denselben Körper präparirt, analysirt und die Resultate in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Alle diese Gesteine zeigen die Eigenschaften von Hornstein. Sie haben dieselbe Härte, muschligen und zuweilen splittrigen Bruch und schmelzen zu einem weissen Email. Ihre chemische Zusammensetzung ist sehr wenig veränderlich, wie sich aus der nachstehenden Tabelle ergiebt.

Die von uns angewendeten analytischen Methoden sind so ziemlich dieselben, die oben für die Kaoline angegeben wurde. Es wurde mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und in der aufgeschlossenen Masse die Kieselerde und alle Basen, die Alkalien ausgenommen, bestimmt. Die Menge der Letzteren wurde durch Aufschliessen mit Flusssäure ermittelt. Zur Trennung der Talkerde von den Alkalien haben wir zuerst essigsauren Baryt, und sodann kohlensauren Baryt und Kohlensäure nach dem von dem Einen von uns beschriebenen Verfahren *) benutzt.

---

*) D. Journ. LI, p. 439.

Tabelle

über die

Zusammensetzung der Substanzen, welche dem Kaolin bei Bereitung der Porzellanmassen zugesetzt werden.

	Khy-Men-Hyen		San-Pao-Pong		Liao-Ly		Su-Kan-Hyen			Say-Pe	
	1.	1bis.	2.	2bis.	3.	3bis.	4.	4bis.	4ter.	5.	5bis.
	Rohe Subst.	Präp. Subst.	Rohe Subst.	Präp. Subst.	Rohe Subst.	Präp. Subst.	Rohe Subst.	Präp. Subst.	Präp. Subst.	Rohe Subst.	Präp. Subst.
Verlust im Feuer	2,94	3,05	3,10	3,05	3,76	3,25	2,40	2,40	2,60	2,00	2,50
Kieselerde	76,20	76,26	74,90	75,00	76,30	76,41	74,70	77,00	74,40	75,40	73,60
Thonerde	13,60	14,20	14,00	14,15	13,15	13,90	15,90	15,70	15,00	16,00	17,80
Eisenoxyd	Spuren	Spuren	0,80	0,10	0,85	0,90	„	„	Spuren	0,10	„
Manganoxyd	Spuren	0,35	0,20	Spuren	0,30	Spuren	0,10	„	„	Spuren	Spuren
Kalk	0,12	Spuren	Spuren	0,12	Spuren	0,35	0,10	0,20	0,10	0,40	0,50
Talkerde	Spuren	Spuren	Spuren	0,15	Spuren	Spuren	0,20	„	„	Spuren	0,10
Kali	3,28	3,00	3,00	3,10	3,10	3,00	6,40	4,70	6,90	6,00	5,50
Natron	5,05	4,00	3,90	3,04	2,17	2,50					
	101,19	100,86	99,90	98,71	99,53	100,31	99,80	100,00	99,00	99,90	100,00

(1) *Gestein von Khy-men-kien*, in grossen Stücken, grauweisses Gestein, mit dendritischem Manganoxyd bedeckt. Muschliger und schuppiger Bruch; Dichte = 2,64. In der Masse unterscheidet man eingesprengte Krystalle von Quarz. Die Masse schmilzt vor dem Löthrohre zu einem weissen Email; im Gutfeuer des Porcellanofens schmilzt sie, aber nicht vollständig. Dieses Gestein wird auch als Glasur benutzt.

(1 bis) Dieselbe Substanz gewaschen und präparirt.

Mit dieser Probe wurde durch Eintauchen ein Stück Porcellan von Sèvres wie gewöhnlich überzogen und dann gebrannt; sie gab eine sehr schöne Glasur.

Es ist übrigens zu bemerken, dass die chemische Zusammensetzung dieses Gesteines sich sehr der des Pegmatits nähert, der zur Glasur in der französischen Porcellanfabrication angewendet wird. Die zu Sèvres benutzte Glasur besteht aus einem Gestein, das aus grossen Feldspathkrystallen mit Quarz gemengt zusammengesetzt ist. Das durch Schlämmen desselben erhaltene Pulver hat ein specifisches Gewicht von 2,597 und folgende Zusammensetzung:

Wasser	0,40
Kieselerde	76,10
Thonerde	15,37
Eisenoxyd	0,13
Kalk	0,17
Talkerde	Spuren
Kali	2,84
Natron	4,58
Verlust	0,41
	100,00

Ungeachtet des grossen Unterschiedes in dem Ansehn und der Textur beider Gesteine ist die mittlere chemische Zusammensetzung ziemlich dieselbe.

(2) Gestein von *San-pao-pong* von *Fou-leang-hien*. Es ist grau, von splittrigem Bruch und zeigt wie das vorhergehende Dendriten von Manganoxyd auf dem Bruch. Es scheint etwas weniger schmelzbar als das vorhergehende.

(2 bis) Dasselbe, gemahlen und präparirt.

(3) *Gestein von Siao-ly von Fou-leang-hien*. Hornstein, grünlich, von splittrigem Bruch; Dichte = 2,66. Man unterscheidet darin einige Schuppen von weissem Glimmer und an einzelnen Punkten Schwefelkies in kleinen Würfeln; es schmilzt

eben so wie das vorhergehende im Gutfeuer des Porcellanofens.

(3 bis) Dieselbe Substanz, gemahlen und gewaschen, vollständig vorbereitet.

(4) *Substanz von Yu-kan-hien.* Gestein von unebenem und splittrigem Bruche, grau, mit einigen röthlichen Adern; Dichte = 2,64; ebenso wie die vorhergehende hat es das Aussehen und die Zusammensetzung des Hornsteins. Die Schmelzbarkeit ist ungefähr dieselbe.

(4 bis) Dieselbe Substanz präparirt.

(4 ten) Pulvriges Gemenge von Gestein von *Khy-men* und Gestein von *Yu-kan-hien;* vollständig präparirt.

(5) *Gestein von Say-pe* (aus Tong-kang). Grünlicher Hornstein, von muschligem und splittrigem Bruche, enthält einige Schwefelkieskrystalle; Dichte = 2,64, ähnelt sehr dem Hornstein von Siao-ly (Nr. 3). Seine Schmelzbarkeit scheint ebenfalls dieselbe zu sein.

(5 bis) Dasselbe, geschlämmt und präparirt.

Aus dem Vorstehenden folgt, dass alle analysirten Substanzen unter sich eine bemerkenswerthe Analogie in dem Ansehn und der Zusammensetzung darbieten; es ist wahrscheinlich, dass alle derselben Formation und vielleicht auch derselben eruptiven Masse angehören.

Als eine Eigenthümlichkeit in der Zusammensetzung des chinesischen Hornsteins heben wir die Gegenwart einer nicht unbeträchtlichen Wassermenge hervor, die durch eine längere Zeit unterhaltene Temperatur von 100° nicht verschwindet. Zur vollständigen Austreibung bedarf es der Rothglühhitze. Dieser Umstand nähert diese Gesteine den wasserhaltigen Graniten, auf welche Scheerer in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit gelenkt hat.

Die Sammlung von Sèvres besass von der Sendung des Pàter Ly ein Stück einer Masse, das von Darcet herrührt und für chinesischen Kaolin gehalten wurde; es trug eine Inschrift, die Stanislas Julien durch das Wort *Anciennetè* übersetzt.

Eine von Malaguti ausgeführte Analyse gab folgende Resultate:

Kieselerde	76,00
Thonerde	17,00
Kalk	0,60
Eisenoxydul	0,30
Talkerde	0,10
Kali	6,00
	100,00

Diese Analyse nähert sich in Bezug auf den Gehalt an Kieselerde, Thonerde und die Alkalien der des vorstehenden Hornsteins. Der angebliche Kaolin von Darcet war in dem Porcellanofen eben so wie die anderen Gesteine geschmolzen. Man muss deshalb annehmen, dass dieselbe Substanz falsch signirt gewesen, und dass dieselbe ein fein geriebenes Flussmittel und nicht ein Kaolin war.

Alle fein geriebenen Hornsteine werden in Form von kleinen Ziegeln (briquettes) gebracht und führen in dem chinesichen Handel den Namen *Pe-tun-tse.*

Hoa-chy.

Um die vorstehenden Notizen über die Zusammensetzung der zur Porzellanfabrication angewendeten Rohmaterialien zu vervollständigen, fügen wir noch die Analysen derjenigen Substanzen bei, die man mit dem Namen *Hoa-chy* bezeichnet, zu verschiedenen Zwecken verwendet und welche in ihrer Beschaffenheit je nach ihrem Fundorte die grösste Verschiedenheit zeigen.

Wir untersuchten mehrere Arten von Hoa-chy; die eine befand sich in der Sendung des Pater Ly, die andere gehörte der Sammlung von Sèvres an; eine dritte endlich war uns von Herrn Itien übergeben worden.

Hoa-chy von Ugan-jing-hien. Der von dem Pater Ly überschickte Hoa-chy soll von Ugan-jing-hien herrühren; man gewinnt ihn aus dem Boden und richtet ihn wie den Kaolin von *Tong-kang* vor, d. h. man wäscht ihn mit Wasser, um durch Decantiren den thonigen Theil abzuscheiden. In der Sammlung von Sèvres befinden sich zwei Proben; die eine repräsentirt den thonigen Theil, die andere den Rückstand. Die erste fühlt sich sanft an, ist etwas gelb und braust mit Säuren nicht auf, die andere besteht aus agglomerirten Stücken von derselben Farbe wie der Thon, gemengt mit einer grossen Anzahl von groben, krystallinischen Quarzkörnern. Diese beiden Proben gaben bei der Analyse folgende Resultate:

	Thoniger Theil.	Sandiger Theil.
Wasser (Verlust im Feuer)	9,0	2,9
Kieselerde	65,0	85,0
Thonerde	22,3	9,2
Eisenoxyd	2,5	0,6
Kalk	Spuren	—
Talkerde	Spuren	Spuren
Alkalien und Verlust	1,2	2,3
	100,0	100,0

In der Sammlung der Ecole des Mines fanden wir das Gestein, das bei seiner Zersetzung wahrscheinlich den Hoa-chy lieferte. Es ist mit folgendem Namen bezeichnet: *Stein aus dem Gebirge von Ugan-jing-lao-chan.*

Es ist derselbe ein gelbliches, leicht zu zerbröckelndes Gestein, in welchem man eine grosse Anzahl von Quarzkrystallen unterscheidet, welche die Doppelpyramide zeigen. Dieser Character der beständigen Krystallisation des Quarzes in diesem Gestein zeigt deutlich, dass dasselbe kein sedimentäres ist, sondern ein quarzhaltiger Porphyr, dessen Masse durch beginnende Verwitterung zerreiblich geworden ist. Dieses Gestein schmilzt, wenngleich schwierig, vor dem Löthrohre zu einem weissen Email.

Dieses Gestein wurde vorsichtig zerbröckelt und gewaschen; es gab eine ziemlich beträchtliche Menge einer thonähnlichen Substanz, die sich sanft anfühlte und gelblich aussah und bei der Analyse folgende Resultate gab:

Wasser	5,00
Kieselerde	70,00
Thonerde	20,95
Eisenoxyd	0,80
Kalk	Spuren
Talkerde	Spuren
Kali	3,20
Natron	0,90
	100,85

Diese Analyse unterscheidet sich wesentlich von der oben für die Zusammensetzung des thonigen Theils des Hoa-chy angeführten; wir fanden hier mehr Kieselerde und Alkalien, weniger Thonerde und Wasser als bei der vorhergehenden Analyse. Diese Resultate erklären sich übrigens leicht, wenn man annimmt, dass das Gestein aus der Ecole des Mines in einer minder vorgeschrittenen Verwitterung als diejenige Substanz war, welche durch Waschen den Hoa-chy gab.

Nach dem Pater Ly wird der Hoa-chy in Verbindung mit den Kaolinen und den oben analysirten Hornsteinen zu Porcel-

lanmassen von untergeordneter Qualität angewendet. Herr Ly giebt nicht an, ob man den Rückstand, der wesentlich aus Quarz besteht, zu demselben Zwecke anwendet.

Der Hoa-chy des Pater Ly unterscheidet sich gänzlich von dem früher bekannten, von welchem das Museum zu Sèvres zwei Proben besitzt.

Hoa-chy von Koansi. Brongniart hatte denselben, nach den äusseren Kennzeichen und nach dem fettigen Anfühlen dieser Substanz, unter die specksteinähnlichen Gesteine gerechnet.

Die Analyse zeigt uns, dass diese Substanz wesentlich aus Kieselerde, Thonerde und Wasser und kleinen Quantitäten von gallertartiger Kieselerde und Talkerde, welche letztere wahrscheinlich in Gestalt von Speckstein vorhanden waren, bestand.

Diese Substanz ist gelblich, amorph und scheint weder geschlämmt, noch zerrieben worden zu sein. Sie fühlt sich fettig an; mit Wasser zusammengebracht, bildet sie keine plastische Masse. Mit Säuren übergossen braust sie nicht auf. Mit salpetersaurem Kobaltoxydul befeuchtet und sodann geglüht, nimmt sie eine entschiedene blaue Färbung an. Hier und da zeigt die Masse einige Höhlungen, in denen sich Eisenoxyd concentrirt zu haben scheint; sie ist übrigens von unregelmässigen Aederchen von sehr rothem Eisenoxyd durchzogen.

Diese Varietät von Hoa-chy ist nicht analysirt worden; jedoch untersuchten wir die beiden andern Proben, von denen die eine die Aufschrift Hoa-chy von Koansi, die andere Hoa-chy von Suchnen trug. Die Kennzeichen, so wie die Zusammensetzung beider sind dieselben; nur enthält die von Koansi weniger Eisenoxyd und brennt sich weniger weiss, während die von Suchnen beim Brennen eine hellröthliche Farbe annimmt.

Die Analyse gab folgende Resultate:

	Hoa-chy von Koansi.		Hoa-chy von Suchnen.
Verlust im Feuer	16,50	16,50	15,52
Kieselerde	48,00	44,00	45,00
Thonerde	32,00	38,50	37,10
Eisenoxyd	Spuren	Spuren	1,20
Kalk	Spuren	Spuren	Spuren
Talkerde	2,50	1,40	2,10
Alkalien	1,00	0,64	0,52
	100,00	101,04	101,44

Die Resultate dieser Analysen, so wie die angegebenen Eigenschaften dieser Körper zeigen, dass dieselben nicht zu den Specksteinen gehören. Sie ähneln durch ihre Bestandtheile und durch ihre Eigenschaften den Halloysiten und unterscheiden sich von denselben nur durch die Menge des in ihnen enthaltenen Wassers.

Brongniart sagt in Bezug auf die Anwendung dieser Substanzen in seinem *Traité des Arts céramiques II. p. 430:* „Das mit dieser Erde fabricirte Porcellan ist selten und theurer als anderes. Es hat ein feineres Korn und ist leichter; man bedient sich desselben hauptsächlich, um damit mit Hülfe eines Pinsels auf ungebranntem Porcellan vor dem Glasiren zu zeichnen. Diese Zeichnungen sind weit weisser als die Masse und geben so ein eigenthümliches Decorationsmittel ab.“

Hoa-chy von Suchnen. Herr Itier hat aus Canton eine andere Probe eines Hoa-chy mitgebracht, das eben so wie eines der vorhergehenden von Suchnen herrührt. Itier giebt an, dass diese Substanz einer der wesentlichsten Bestandtheile der zu dünnem Porcellan angewendeten Masse sei, die in Europa unter dem Namen *Eierschaalenporcellan (Porcellaine coque d'oeuf)* bekannt ist.

Der Hoa-chy von Herrn Itier (Oïa-tsia) besteht aus ziemlich grossen Stücken, die im Bruche schön weiss und von strahligem und fasrigem Gefüge sind. Die fasrigen Kerne haben alle äusseren Kennzeichen des Tremolits; sie sind innig mit einer sehr zarten, sich weich anfühlenden Substanz verbunden, die Speckstein zu sein scheint. Der fasrige Theil herrscht aber bei Weitem in der Masse vor. Beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure bemerkt man eine heftige Kohlensäureentwickelung, und die Flüssigkeit enthält Kalk und Talkerde.

Zur Analyse dieser Substanz verfuhr ich auf folgende Weise:

2,842 Gr. wurden mit siedender Chlorwasserstoffsäure behandelt und einige Tage mit der Säure in Digestion gelassen. Die Substanz wurde auf einem Filter gesammelt, trocken gewogen, vorsichtig getrocknet und von Neuem gewogen. Sie hatte 0,191 Gr. oder 7,20 p. C. von ihrem Gewicht verloren.

Die chlorwasserstoffsaure Flüssigkeit enthielt Kalk und Talkerde in den Verhältnissen, wie sich dieselben im Dolomit finden.

Die gereinigte Substanz wurde anfänglich über der Wein-

geistlampe erhitzt, wodurch sie nur einige Milligramme verlor. Bei stärkerem Glühen fand ein grösserer Gewichtsverlust statt. Der geglühte Rückstand wurde mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen und die Analyse nach den bekannten Methoden weiter ausgeführt. Der durch Chlorwasserstoffsäure nicht aufschliessbare Theil gab bei der Analyse folgende Resultate:

		Sauerstoff.
Verlust im Feuer	1,27	—
Kieselerde	60,79	32,26
Kalk	10,25	2,29
Talkerde	26,50	10,26
Thonerde u. Eisen	0,40	—
	99,21	

Die Dichte der mit Chlorwasserstoffsäure behandelten Substanz war gleich 2,90.

Nach Beudant ist die Dichte des Tremolits 2,9—3,15, die des Steatits 2,6—2,8.

Die chemische Zusammensetzung des Hoa-chy von Itier bestätigte die Resultate der mineralogischen Untersuchung. Die vorstehende Analyse lässt sich in der That ausdrücken durch ein Gemenge von weissem Amphibol mit Talkerdetrisilicathydrat, aus welchem der Speckstein besteht. In dem nicht gereinigten Hoa-chy findet sich dieses Gemenge mit einer gewissen Quantität Dolomit verbunden, dessen Antheil übrigens veränderlich zu sein scheint.

Der Hoa-chy schmilzt und erweicht in dem Porcellanofen nicht. Er nimmt durch das Brennen eine grosse Festigkeit und eine solche Härte an, dass er Glas ritzt.

Präparirte Massen.

Der Pater Ly hat sich nicht allein begnügt, die zur Anfertigung der Porcellanmassen nöthigen Elemente und Nachrichten über deren Zusammensetzung zu senden, sondern hat auch fertig präparirte Massen für Porcellane von verschiedener Qualität beigefügt.

Masse erster Qualität (bezeichnet B. a). Die Masse für die erste Qualität Porcellan besteht nach den Angaben Ly's aus zwei Pfunden Masse von Khy-men und einem Pfunde Kao-ling von Tong-kang. Diese Masse ist gelblich weiss, verliert beim Glühen Wasser und entfärbt sich zum Theil; in den Porcellanöfen von Sèvres brennt sie sich vollkommen weiss. Mit Säuren

übergossen braust sie nicht auf. Chlorwasserstoffsäure entzieht ihr nur eine kleine Quantität Eisenoxyd und Thonerde mit Spuren von Mangan. Die Analyse derselben gab:

	Rohe Masse.	Masse, die für gebrannt gehalten wurde.
Wasser	7,7	—
Kieselerde	63,6	69,6
Thonerde	21,8	23,6
Eisenoxyd	1,1	1,2
Kalk	0,3	0,3
Talkerde	0,2	0,2
Manganoxyd	0,1	0,1
Kali	3,0	3,3
Natron	2,8	2,9
	100,6	100'6

Wir suchten die Angaben des P. Ly über die Zusammensetzung dieser Massen durch Vergleichung ihrer Analysen mit denen der ersten Substanzen zu bestätigen. Eine Masse, die aus 2 Th. Hornstein von Khy-men-hien und 1 Th. Kaolin von Tong-kang besteht, hätte geben müssen:

Wasser	5,7
Kieselerde	67,6
Thonerde	20,3
Eisenoxyd, Kalk, Talkerde	0,9
Kali	2,8
Natron	3,4
	100,7

Bei der Vergleichung dieser Zusammensetzung mit der gefundenen der Masse, findet man, dass man bei derselben weniger Wasser und Thonerde, etwas mehr Kieselerde und Alkalien hat, als bei der Analyse der Masse gefunden wurden. Nehmen wir im Gegentheil ein Gemenge von gleichen Theilen Gestein von Khy-men und Kaolin von Tong-kang an, so giebt die Berechnung folgende Zusammensetzung:

Wasser	7,7
Kieselerde	63,4
Thonerde	22,7
Eisenoxyd, Kalk, Talkerde	1,1
Kali	2,6
Natron	2,5
	100,0

Diese Zahlen nähern sich weit mehr als die vorhergehenden der direct für die Masse gefundenen Zusammensetzung. Vielleicht findet in Bezug auf die Angaben des P. Ly in dieser Be-

ziehung ein kleiner Irrthum statt; ein Gemenge, das nur ein Drittel Thon enthält, besitzt nur schwache Plasticität und würde die Ausführung grosser Stücken schwierig machen, welche jedoch von den Chinesen mit grosser Geschicklichkeit fabricirt werden.

Das gebrannte Porcellan, sogenannte erste Qualität, das sich bei den Massen befand, ist sehr sauber gearbeitet, durchscheinend, mit einem Stich ins Bläuliche.

Masse zweiter Qualität (bezeichnet B. e.). Der Katalog des P. Ly giebt darüber folgende Angaben: „Sie besteht aus zwei Pfunden Masse von Khy-men, vier Pfunden Say-pe von Tong-kang und zwei Pfunden Kaolin von Sy-kang, gemengt noch mit zwei Pfunden der Masse von San-pao-p͡ong oder Siao-ly.“

Diese Vorschrift ist wie man sieht sehr complicirt und steht nicht im Einklange mit der weit einfacheren, die in dem Briefe des P. Ly Eingangs angegeben worden ist. Es ist bemerkenswerth, dass der Kaolin nur 20 p. C. des Gesammtgemenges ausmacht, und da der Kaolin von Sy-kang sehr quarzhaltig ist, so müsste die Plasticität des Gemenges eine sehr schwache sein. Die Zusammensetzung dieser Masse ist folgende:

	Rohe Masse.	Masse, die für gebrannt gehalten wurde.
Wasser	7,05	—
Kieselerde	65,88	70,0
Thonerde	20,88	22,2
Eisenoxyd	1,24	1,3
Kalk	0,72	0,8
Talkerde	Spuren	Spuren
Kali	3,36	3,6
Natron	2,54	2,7
	101,67	100,6

Die aus dieser Masse fabricirten Gegenstände waren dicker als die aus der ersten Qualität, besassen einen entschiedenen Stich ins Bläuliche und waren in den dünnern Parthien weniger durchscheinend.

Masse dritter Qualität (bezeichnet B. i.) „Diese Masse ist zusammengesetzt aus zwei Pfunden Masse von San-pao-p͡ong, einem Pfunde Kaolin von Tong-kang, oder aus zwei Pfunden Masse von Yu-kan mit einem Pfunde Kaoling von Sy-kang oder einem Pfunde Say-pe oder Masse von Hoa-chy.“

Die erste Vorschrift zu dieser Masse ist von P. Ly schon in dem erwähnten Briefe mitgetheilt worden.

Die Zusammensetzung dieser Masse ist folgende:

	Rohe Masse.	Masse, die für gebrannt gehalten wurde.
Wasser	6,7	—
Kieselerde	68,7	73,3
Thonerde	18,1	19,3
Eisenoxyd	1,8	2,0
Kalk	0,6	0,6
Kalkerde	Spuren	—
Kali	2,4	2,5
Natron	2,2	2,3
	100,5	100,0

Versuche, die in den Oefen von Sèvres mit diesen drei verschiedenen Massen angestellt wurden, zeigten, dass der Unterschied in der Qualität dieser drei Massen von der mehr oder minder gelben Farbe, die sie bei dem Brennen annahmen, herrührte. Die Masse erster Qualität brannte sich sehr weiss, während die letztere Probe nach dem Brennen merklich gelb gefärbt erschien.

Die Porcellane dritter Qualität sind von grober Façon, sehr schwer und kaum durchscheinend. Das Email ist voller Löcher.

Masse für die ordinären Porcellane (bezeichnet B. o.). „Dieselbe ist zusammengesetzt aus Rückständen jeder Art von Masse mit Wasser von Kaolin von Sy-kang; ihre Zusammensetzung ist folgende:

	Rohe Masse.	Wasserfreie Masse.
Wasser	9,25	—
Kieselerde	62,80	68,94
Thonerde	19,41	21,30
Eisenoxyd	3,12	3,42
Kalk	1,04	1,14
Talkerde	Spuren	Spuren
Kali	3,12	3,42
Natron	1,72	1,78
	100,46	100,00

Die Gegenstände aus ordinärem Porcellan sind durchaus nicht durchscheinend; sie sind viel mehr Steinzeug als Porcellan zu nennen. Die Façon ist sehr roh; die Glasur nicht gleichförmig und durchlöchert, die Masse grob und schlecht gemahlen.

Die Gegenstände zweiter, dritter und vierter Qualität zeigen alle mehr oder minder gut ausgeführte blaue Verzierungen, die unter der Glasur gemalt sind.

Zu den Analysen der Massen der zweiter und dritten Qualität können wir dieselbe Beobachtung fügen, die wir oben bei

den Analysen der Massen erster Qualität gemacht haben. Vergleicht man in der That die Zusammensetzung der präparirten Masse mit derjenigen der Substanzen, die zu der Fabrikation der Masse Anwendung finden, so bemerkt man, dass ein Theil Kaolin und ein Theil Flussmittel besser mit der Zusammensetzung der Masse stimmen, als wenn man zwei Theile Flussmittel auf ein Theil Kaolin rechnet.

Die beobachteten Differenzen in der Zusammensetzung der Masse, die durch die Analyse und durch Berechnung aus den Bestandtheilen gefunden wurde, lässt sich noch durch die beträchtliche Zeit erklären, welche gewöhnlich zwischen der Bereitung der Massen und ihrer Anwendung verstreicht. Die Chinesen haben erkannt, dass die Masse weit plastischer wird und an Qualität zunimmt, wenn man sie lange Zeit im feuchten Zustande aufbewahrt. Man führt Massen an, die ein Jahrhundert lang unter Wasser aufbewahrt wurden, ehe man zur Verarbeitung derselben schritt. Es ist demnach schwierig, eine Beziehung zwischen den zu verschiedenen Zeiten präparirten Materialien ausfindig zu machen, welche nur einige Jahre auseinander liegen. Möglich ist es auch, dass durch langes Aufbewahren der Massen unter Wasser die Zersetzung eines Theil des feldspathhaltigen Elementes veranlasst wird, und dass die beobachteten Differenzen in den Quantitäten der Kieselerde und den Alkalien davon herrühren. Fände diese Zersetzung in der That statt, so liesse sich daraus die grössere Plasticität und die Eigenschaften, welche die Massen durch das Alter erlangen, erklären.

Ehe wir uns von den präparirten Massen trennen, wollen wir hier die Analysen zweier Stücken von chinesischem Porcellan anführen, die in dem Laboratorium von Sèvres ausgeführt und von Brongniart in seinem *Traité des Arts céramiques, II, p. 428.* citirt worden sind.

	Masse von einem weissen verzierten Gefässe. (1)	Masse von einem bläulich weissen Teller mit blauer Verzierung. (2)
Kieselerde	70,5	63,5
Thonerde	20,7	28,5
Eisenoxyd	0,8	0,8
Kalk	0,5	0,6
Talkerde	0,1	Spuren
Kali u. Natron	6,0	5,0
	98,6	98,4

Wenn die Masse Nr. 1. sich der von uns analysirten Masse nähert, so gilt dasselbe nicht für die Masse Nr. 2, welche viel thonhaltiger ist; man muss deshalb in der Zusammensetzung der letzteren weit mehr Kaolin als in der ersteren annehmen. Diese Masse Nr. 2 nähert sich etwas der in Sevres zur Darstellung der Servicestücken angewendeten Masse, welche zusammengesetzt ist aus:

Kieselerde	58,0
Thonerde	34,5
Kalk u. Talkerde	4,5
Kali u. Natron	3,0
	100,0

Die Masse des chinesischen Porcellans enthält stets mehr Kieselerde und Alkalien als die des europäischen Porcellans; auch ist sie bei weitem schmelzbarer. Tassen aus China waren in dem zum harten Porcellan in Sèvres bestimmten Ofen erweicht und vollständig zusammengesunken.

Glasur.

In der Sendung des Pater Ly befinden sich mehrere Substanzen, die zur Zusammensetzung der Glasur des chinesischen Porcellans Anwendung finden, weder aber die fertige Glasur, noch die Angabe der Mengen der Bestandtheile.

Die Basis der Glasur besteht aus *Yeou-ko*, d. h. aus „Email, den man zum Emailliren aller Porcellansorten anwendet; dieser Stein wird aus den Gesteinen von *Tong-kang* in *Fou-leang-hien* genommen, und wird auf dieselbe Weise wie das Gestein von *Khy-men* präparirt.“

Dieses Yeou-ko ist ebenfalls ein Hornstein und schliesst sich an die an, deren Analyse wir oben angeführt haben. Eine Probe aus dem Museum zu Sèvres bildet ein grünliches Gestein mit blättrigem Bruche, in welchem sich einige Schwefelkieskrystalle eingesprengt befinden. Seine Dichte = 2,62; vor dem Löthrohr schmilzt er zu einem weissen Email; als Ueberzug auf hartes Porcellan von Sèvres benutzt, gab dasselbe genügende Resultate, welche denen mit dem Hornstein von Khy-men-hien ähnlich waren. Die Zusammensetzung der rohen Substanz und des durch Pulvern und Decantiren präparirten Gesteins ist *folgende:*

	Rohes Gestein.	Präparirt. Gestein.
Wasser	2,7	2,3
Kieselerde	75,9	75,9
Thonerde	13,9	14,2
Eisenoxyd	0,7	0,8
Kalk	0,4	0,5
Manganoxyd	Spuren	0,3
Talkerde	Spuren	Spuren
Kali	2,9	2,8
Natron	3,8	3,5
	100,3	100,3

Der Yeou-ko, der für sich allein für das harte Porcellan von Sèvres eine gute Glasur bilden würde, ist für die Masse des chinesischen Porcellans zu wenig schmelzbar. Es ist nothwendig, ihn leichter schmelzbar zu machen, was durch Zusatz von einer gewissen Menge Kalk geschieht. Nach Pater Ly präparirt man diese Substanz auf folgende Weise:

„Ueberall finde sich ein Kraut, genannt *Lang-tchy*. Man bringt dasselbe auf einen Heerd, darüber geglühten Kalk, darauf von Neuem Kraut und fährt so schichtenweise fort aufzubauen; darauf entzündet man das Ganze, um den Kalk zu brennen. Nach dem Brennen mischt man die Rückstände, bringt sie mit Wasser zusammen, um sie zu reinigen und die groben Theile zu entfernen und mischt sie zuletzt mit Yeou-ko (Email).

Die angewandten Pflanzen sind Farrenkräuter; sie hinterlassen 0,049 ihres Gewichtes einer röthlichen Asche, die folgendermaassen zusammengesetzt ist:

Lösliche Substanzen	19,5
Kieselerde	64,5
Thonerde, Eisenoxyd, Phosphors. Kalk	16,0
	100,0

Der geglühte Kalk, den man mit den Farrenkräutern schichtet, besteht aus einem weissen Pulver. Die von uns untersuchte Probe bläuete geröthete Lackmustinctur noch; zum grössten Theile aber war sie durch die Einwirkung der Luft in kohlensauren Kalk übergegangen; sie enthielt nur Spuren in Chlorwasserstoffsäure unlöslicher Substanzen, Thonerde und Eisenoxyd.

Das Gemenge dieses Kalkes mit der Farrenkrautasche führt den Namen *Yeou-hoe*; es enthält nur 4 p. C. in Säuren unlöslichen Rückstand und 94 p. C. Kalk und Kohlensäure, woraus hervorgeht, dass die Beimengung der Asche auf die Zusammensetzung der Masse nur einen sehr geringen Einfluss ausübt.

Wir hatten keine fertig präparirte Glasur, so dass wir nicht erfahren konnten, in welchen Verhältnissen der Yeou-hoe mit dem You-ko gemischt werde, um Email darzustellen. In Ermangelung bestimmter Angaben führen wir hier die Resultate der Analyse der Glasur zweier chinesischer Porcellanteller an. Diese Glasur bestand aus:

Kieselerde	68,0	64,1
Thonerde	12,0	10,2
Eisenoxyd	Spuren	Spuren
Kalk	14,0	21,0
Kali u. Natron	6,0	5,1
	100,0	100,4

Diese Analysen zeigen, dass die Menge der zu dem Hornstein gesetzten kalkartigen Substanz ziemlich bedeutend sein muss. Diesem grossen Kalkgehalt ist die Leichtschmelzbarkeit der Glasur zuzuschreiben, eben so die mehr oder minder deutlich blaue Farbe, welche die Glasur des chinesischen Porcellans zeigt. Man hat in der That gefunden, dass durch den Zusatz von Kalk zu der Glasur des harten Porcellans von Sèvres eine ziemlich entschiedene grünlichblaue Farbe entsteht.

Die gefärbten Glasuren, in welchen Metalloxyde enthalten sind, haben eine von der vorstehenden ganz verschiedene Zusammensetzung. Sie enthalten weit weniger Thonerde und mehr Alkali. In dem zweiten Theil dieser Arbeit, die von den Farben handelt, werden wir auf dieselben wieder zurückkommen.

Chy-kao.

Es bleibt uns nur noch der Chy-kao übrig, anzuführen, dessen Rolle in der Fabrikation des chinesischen Porcellans Pater Ly folgendermaassen angiebt: „Substanz von Chy-kao, gewonnen aus dem Gebirge von Yu-tchheng-hien in der Provinz Hou-pé. Dieser Chy-kao ist sehr nothwendig zur Darstellung der Massen, ausgenommen die Massen des Kaolins von Tong-kang und Sy-kang, weil die Pulver aller Substanzen ohne Chy-kao keine Massen bilden können. Man wendet ihn auf folgende Weise an. Zuerst bringt man die Pulver der Substanzen mit Wasser zusammen, darauf setzt man etwas Chy-kaopulver hinzu und rührt mit einem Stocke um. Die Pulver setzen sich in diesem Falle leicht ab und das Wasser wird hell; ausserdem bleibt das Wasser *fortwährend* trübe. Vor dem Mahlen bringt man den Chy-kao

ins Feuer, um ihn etwas zu brennen; seine Wirkung ist aber immer dieselbe, mag er gebrannt oder ungebrannt angewandt werden."

Der von Pater Ly übersandte Chy-kao ist ein schön weisser Fasergyps, der 21 p. C. Wasser enthält; nach dem Vorstehenden kommt aber der Gyps weder in der Zusammensetzung der Massen, noch in der der Glasuren vor. Seine Anwendung hat deshalb nur einen mechanischen Zweck, nämlich die im Wasser suspendirten Theilchen zu fällen. Spuren dieses Salzes in Wasser gelöst sind ausreichend, um eine schnelle Fällung dieser suspendirten Körper zu bewirken.

Der Alaun hat übrigens ähnliche Eigenschaften. Es ist aus den Berichten der Missionäre bekannt, dass man sich zur Klärung des Wassers des gelben Flusses nach einem Regen zu Peking ziemlich allgemein des gewöhnlichen Alauns bedient. Es ist zu diesem Behufe genügend, einen Alaunkrystall einige Augenblicke in das trübe Wasser zu tauchen, um alle erdigen Theile schnell zu fällen. Die Flocken setzen sich am Boden des Gefässes ab und in dem Wasser lassen sich durch Reagentien kaum Spuren von Alaun nachweisen.

Schlüsse.

Aus vorstehenden Untersuchungen lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Die Kaoline und die Petuntse, die zur Fabrikation der Masse des chinesischen Porcellans dienen, sind ähnlich denjenigen Substanzen zusammengesetzt, die in der europäischen Fabrikation zu demselben Zwecke angewandt werden.

Die chinesischen Kaoline rühren augenscheinlich von der Verwitterung granitischer Gesteine her.

Die Zusammensetzung der Petuntse ähnelt sehr der des Pegmatits von Limousin; ihre mineralogischen Charactere identificiren sie aber mit dem compacten Feldspath oder Hornstein.

2) Die mechanische Vorrichtung der Substanzen für die Fabrikation der Massen scheint auf dieselbe Weise wie bei uns ausgeführt zu werden.

3) Die chinesischen Massen sind merklich schmelzbarer als die europäischen.

4) Die Glasur des chinesischen Porcellans ist weit leichter schmelzbar als die des europäischen. Diese Schmelzbarkeit verdankt die Glasur dem Zusatz einer beträchtlichen Menge von Kalk zu der Petuntse, welche letztere für sich allein zu der Glasur des französischen Porcellans benutzt werden könnte.

Die grünliche Färbung dieses Porcellans scheint ebenfalls von der Anwendung des Kalks zu der Glasur herzurühren.

Alles deutet darauf hin, dass die chinesischen Porcellane bei Temperaturen gebrannt werden, die weit niedriger sind als die, bei welchen man die Porcellane in Frankreich und namentlich in Sèvres fabricirt.

Die chinesischen Porcellane sind zu jeder Zeit als die Repräsentanten des harten Porcellans angesehen worden. Sie verdienen wirklich diesen Namen, wenn man sie mit den Porcellanen mit bleihaltiger Glasur vergleicht; sie sind aber weit weniger hart, als die Porcellane von Meissen und von Sèvres, die bei weit höheren Temperaturen als das chinesische Porcellan gebrannt werden. Die Unterschiede in der Zusammensetzung der chinesischen und französischen Glasur werden uns in der zweiten Abtheilung gestatten die Unterschiede in der Anwendung der verglasbaren Farben auf beiden Varietäten von Porcellan zu erklären.

Alle Rohstoffe, alle Massen, deren Analysen wir angeführt haben, beziehen sich auf die Fabrikation des Porcellans von King-te-tching in dem Kiang-si. In diesem Orte, in dem sich nach dem Pater d'Entrecolles mehr als 3000 Porcellanöfen befinden sollen, scheint die Fabrikation des Porcellans des himmlischen Reiches concentrirt zu sein.

LXI.

Vorläufige Notiz über das Kobalt.

Von

E. Frémy.

(Compt. rend. XXXII, p. 509.)

Gewisse Metalloxyde können sich mit dem Ammoniak zu Verbindungen vereinigen, in denen die Eigenschaften der Metalloxyde und des Ammoniaks maskirt sind. Die Basen, die bei der Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen, geben uns ein Beispiel solcher Verbindungen. Eben so verbinden sich auch Kobaltoxyde, die sauerstoffreicher als das Oxydul sind, mit Ammoniak zu Basen, die aus Ammoniak, Sauerstoff und Kobalt bestehen.

Wenn man Ammoniak auf ein Kobaltsalz einwirken lässt, so färbt sich die Flüssigkeit nicht, wenn man die atmosphärische Luft abhält; sobald man aber die Luft zutreten lässt, so nimmt die Flüssigkeit sogleich eine braune Färbung an und oft setzen sich Krystalle ab. Die hierbei entstehenden Salze bestehen aus Ammoniak als Base, mit verschiedenen Kobaltoxyden verbunden; so giebt das ammoniakalische salpetersaure Kobaltoxyd drei verschiedene Salze, die sich wesentlich von einander unterscheiden; so oxydirt sich das zuerst krystallisirende Salz an der Luft, und zersetzt sich in kaltem Wasser unter Sauerstoffentwickelung. Das Studium der erwähnten Producte ist von grossem Interesse, denn wenn man die sauerstoffreichsten Salze mit siedendem Wasser, oder mit Säuren behandelt und ihnen dadurch einen Theil des Sauerstoffs entzieht, erhält man vollkommen krystallisirte Salze, in denen die intermediären Oxyde des Kobalts die Basen sind.

Durch Analyse dieser Verbindungen wird es leicht werden, die Zusammensetzung der Oxyde des Kobalts, die noch keineswegs festgestellt ist, zu bestimmen.

Druckfehler.

Bd. LII, Seite 10 Zeile 21 steht: bräunlicher Fleck bis zu 6 Zoll Länge,
soll heissen: bräunlicher Fleck bis zu *2 Zoll* Länge.
— — Seite 13 Zeile 7 steht: die Pflanzen, statt: die *Pflanze* etc.
— — Seite 18 Zeile 17 steht: Einflüsse, statt: *Einschlüsse.*
— — Seite 29 Zeile 12 steht: uarz, statt: *Quarz.*
— — Seite 33 Zeile 25 steht: Versuch 82, statt: Versuch *28.*
— — Seite 279 in der Ueberschrift steht: Laurent, statt: *Cahours.*
— — Seite 288 Zeile 6, 14, 25 steht: Macleyan, statt: *Maclagan.*

Druck von C. W. Vollrath in Leipzig.



